Printed in Austria

BAND 22 NEUE FOLGE / BAND XVI 1. Heft

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Alber-Philadelphia, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Blitz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, Ch. Cimerman-Genève, A. Dadieu-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, J. Gicklhorn-Prag, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteidl-Wien, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Italiie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, G. Klein-Heidelberg, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, A. Lacourt-Bruxelles, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, P. Pratesi-Bologna, D. Prianischnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, F. Reuter-Wien, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Jena, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

SCANNED

BAND 22 1937

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Eegriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich-Sas**-Madrid, **E. Reichel**-Leoben, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 30 Abbildungen im Text, 2 Tafeln und zahlreichen Tabellen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung vorbehalten.

Printed in Austria.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

EMIL HAIM † I

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

ABRAHAMCZIK, E.: Versuch einer Weiterentwicklung des Absorptionsapparates von FRIEDRICH für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 227

ALIMARIN, I. P. and ZVEREV, V. S.: A Modification of Colorimetric Determination of Silicic Acid in the Presence of Iron, Phosphorus and Fluorine 89

AUGUSTI, S.: Sulla Reazione fra Sali Rameici ed Acido Bromidrico e sua Utilizzazione per il Riconoscimento Microchimico del Catione Rameico 139

AUGUSTI, S.: Sul Riconoscimento Microchimico del Catione Rameico con Ammoniaca, con Acido Tartarico e Glucosio, con Ferrocianuro Potassico e con Ferrocianuro Potassico in Presenza di Ammoniaca . . . 329

AUGUSTI, S. e PASCALINO, V.: Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi 159

BRANDT, W.: Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Harnstoffmengen 181

BROWN, W. H., siehe HECK, K., BROWN, W. H. and KIRK, P. L.

DUBSKÝ, J. V., LANGER, A. und WAGNER, E.: Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen . . . 108

DUBSKÝ, J. V. und HRDLIČKA, M.: Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino-Anthrachinon-2-Karbonsäure . . . 116

DUBSKÝ, J. V., HRDLIČKA, M. und SOUKAL, VL.: Bildung schwer löslicher Stoffe in der Mikroanalyse 119

FRIEDRICH, A. und MANDL, F.: Mikro-Carius-Schwefelbestimmung auf maßanalytischem Wege 14

FRITZ, H.: Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse 34, 168

GANGL, J. und WASCHKAU, A.: Zur mikrochemischen Trinkwasseruntersuchung 78

GHIMICESCU, GH.: Micro-Dosage des Sucres dans le Vin 201

GHIMICESCU, GH.: Micro-Dosage colorimétrique du Fer dans le Vin, et ses Proportions dans quelques Vins naturels de Roumanie 208

GHIMICESCU, GH.: Micro-Dosage du Pouvoir Réducteur Total du Vin, et l'Etablissement de l'Indice Calorique ou de la Valeur Alimentaire du Vin 315

GHIMICESCU, GH.: La Valeur du Non-Dosé du Vin 321

Seite

GHIMICESCU, GH.: Le Micro-Dosage colorimétrique de l'Alcool dans la Bière 326

GICKLHORN, J.: Über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern. (Neue Erfahrungen über die Grenzen und Fehler der Auswertbarkeit.) . . 1

HECK, K., BROWN, W. H. and KIRK, P. L.: Quantitative Drop Analysis. IX. Determination of Blood Glucose 306

HRDLIČKA, M., siehe DUBSKY, J. V. und HRDLIČKA, M.

HRDLIČKA, M., siehe DUBSKÝ, J. V., HRDLIČKA, M. und ŠOUKAL, VL.

KIRK, P. L., siehe LINDNER, R. and KIRK, P. L.

KIRK, P. L., siehe HECK, K., BROWN, W. H. and KIRK, P. L.

KOFLER, L.: Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen . 241

KOFLER, L. und MÜLLER, F. A.: Mikrochemische Unterscheidung von Alkaloiden auf Grund der Schmelztemperaturen ihrer Pikrate, Pikrolonate und Styphnate 43

LANGER, A., siehe DUBSKÝ, J. V., LANGER, A. und WAGNER, E.

LINDNER, R. and KIRK, P. L.: Quantitative Drop Analysis. VII. Further Investigations on the Determination of Calcium 291

LINDNER, R. and KIRK, P. L.: Quantitative Drop Analysis. VIII. Determination of Phosphorus 300

LURIE, J. J. and TROITZKAYA, M. J.: On Colorimetric Determination of Cobalt in Metallic Nickel 101

MANDL, F., siehe FRIEDRICH, A. und MANDL, F.

MÜLLER, F. A., siehe KOFLER, L. und MÜLLER, F. A.

NEUGEBAUER, W.: Technik und forensische Bedeutung des Blutalkoholnachweises nach WIDMARK 145

ROSENTHAL, H. G.: Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen . . . 233

SCHRÖER, E.: Empfindlicher Nachweis von Schwefel durch nascierenden Wasserstoff 338

ŠOUKAL, VL., siehe DUBSKÝ, J. V., HRDLIČKA, M. und ŠOUKAL, VL.

STEIGER, B.: Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenreaktionen, sowie über einige Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln 216

STERNBERG, H.: Über die Grundlagen der Mikro-Wägetechnik . . . 187

TROITZKAYA, M. J., siehe LURIE, J. J. und TROITZKAYA, M. J.

WAGNER, E., siehe DUBSKÝ, J. V., LANGER, A. und WAGNER, E.

WASCHKAU, A., siehe GANGL, J. und WASCHKAU, A.

ZVEREV, V. S., siehe ALIMARIN, I. P. und ZVEREV, V. S.

B. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS.

BRETTNER, P., siehe RÖSCHEISEN, P. und BRETTNER, P.

BRITZKE, E. V. und HOFFMANN, E.: Eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwaagen hygroskopischer Substanzen 121

Seite

CANAL, F.: Über eine kleine Verbesserung an Filterröhrchen mit Glasfritte 250
FRIEDRICH, A.: Über eine zweckmäßige Form der Mikrobüretten . . . 251
HOFFMANN, E., siehe BRITZKE, E. V. und HOFFMANN, E.
PAVELKA, F.: Mikroofen 247
RÖSCHEISEN, P. und BRETTNER, P.: Ein Universal-Mikroexsikkator . . 254

C. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS.

Bericht über die 93. Tagung der A. C. S. 260
Microchemical Club London 124
Tagung der Societas Microchemica, Č. S. R. 345
The Microchemical Society 258
Union Internationale de Chimie 258

D. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN . 126, 265, 349

E. BÜCHERSCHAU 129, 272, 356

F. VARIA 135, 287, 364

BEIHEFT:

LITERATURNACHWEIS MIKROCHEMISCHER ARBEITEN.

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND 22 (1937)

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Abfallstoffe der organischen chemischen Industrie und ihre Verwertung (E. I. Fischer) 129

Absorptiometer, The Spekker Photoelectric Absorptiometer 132

Absorptionsapparat von Friedrich, Versuch einer Weiterentwicklung des Absorptionsapparates von Friedrich für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung (E. Abrahamczik) 227

Absorptionsspektrophotometrie, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) . . 356

Agrikulturchemie, Ergebnisse der Agrikulturchemie (hgb. von F. Alter und M. Trénel) 131

Alkaloide, Mikrochemische Unterscheidung von Alkaloiden auf Grund der Schmelztemperaturen ihrer Pikrate, Pikrolonate und Styphnate (L. Kofler und F. A. Müller) 43

Aluminium, Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino-anthrachinon-2-Karbonsäure (J. V. Dubský und M. Hrdlička) 116

Analysen-Linien, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente (F. Löwe) 359

Apochromate, Abbe's Apochromats (M. v. Rohr) 133

Ausblühen der Salze (K. Schultze) 286

Backfähigkeit, Das Problem der Backfähigkeit (N. P. Kosmin) . . 357

Beryllium, Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen (J. V. Dubský, A. Langer und E. Wagner) 108

Bier, Le Micro-dosage colorimétrique de l'Alcool dans la Bière (Gh. Ghimicescu) 326

Biochemie, Annual Review of Biochemistry (J. M. Luck) 276

Biochemie, Einführung in die allgemeine Biochemie (C. Oppenheimer) 284

Seite

Biologische Substanzen, Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen (H. G. Rosenthal) 233

Blut, Quantitative Drop Analysis. IX. Determination of Blood Glucose (K. Heck, W. H. Brown and P. L. Kirk) 306

Blutalkoholnachweis, Technik und forensische Bedeutung des Blutalkoholnachweises nach Widmark (W. Neugebauer) 145

Brechungsexponent, Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen (L. Kofler) 241

Calcium, Quantitative Drop Analysis. VII. Further Investigations on the Determination of Calcium (R. Lindner and P. L. Kirk) . . . 291

Chemische Kampfstoffe, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Chemische Technik, Grundriß der chemischen Technik 358

Chrom, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augustie V. Pascalino) 159

Contaxphotographie, Photographie und Forschung **2,** Heft 1 279

Disulfidische Gruppe, Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen (H. G. Rosenthal) 233

Edelmetalle, Analytische Chemie der Edelmetalle (A. Wogrinz) . . 134

Einwaagen hygroskopischer Substanzen, Eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwaagen hygroskopischer Substanzen (E. V. Britzke und E. Hoffmann) 121

Eisen, Micro-Dosage colorimétrique du Fer dans le Vin, et ses Proportions dans quelques Vins naturels de Roumanie (Gh. Ghimicescu) . 208

Elektro-Tüpfelanalyse, Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse (H. Fritz) 34, 168

Erdöl. (K. Krejci-Graf) 358

Filterröhrchen, Über eine kleine Verbesserung an Filterröhrchen mit Glasfritte (F. Canal) 250

Flußsäure, Flußsäure, Kieselsäure und deren Metallsalze (O. Kausch) 272

Gasverbrennung, Industriegasbrenner und zugehörige Einrichtungen (E. Sachs) 278

Glykose, Quantitative Analysis. IX. Determination of Blood Glucose (K. Heck, W. H. Brown and P. L. Kirk) 306

Haim, Emil Haim † (Friedrich, Gangl, Kisser) I

Harnstoff, Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Harnstoffmengen (W. Brandt) 181

Hormone, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Seite

Hygroskopische Substanzen, Eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwaagen hygroskopischer Substanzen (E. V. Britzke und E. Hoffmann) 121

Industriegasbrenner und zugehörige Einrichtungen (E. Sachs) . . . 278

Kalium, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 283

Kampfstoffe, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Katalyse, Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Verbindungen (W. Frankenburger) 279

Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen (J. V. Dubský, A. Langer und E. Wagner) . 108

Kieselsäure, A Modification of Colorimetric Determination of Silicic Acid in the Presence of Iron, Phosphorus and Fluorine (I. P. Alimarin and V. S. Zverv) 89

Kieselsäure, Flußsäure, Kieselsäure und deren Metallsalze (O. Kausch) 272

Kobalt, On Colorimetric Determination of Cobalt in Metallic Nickel (J. J. Lurie and M. J. Troitzkaya) 101

Kobalt, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augusti e V. Pascalino) 159

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, Versuch einer Weiterentwicklung des Absorptionsapparates von Friedrich für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Betimmung (E. Abrahamczik) 227

Kupfer, Sulla Reazione fra Sali Rameici ed Acido Bromidrico e sua Utilizzazione per il Riconoscimento Microchimico del Catione Rameico (S. Augusti) 139

Kupfer, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augusti e V. Pascalino) 159

Kupfer, Sul Riconoscimento Microchimico del Catione Rameico con Ammoniaca, con Acido Tartarico e Glucosio, con Ferrocianuro Potassico e con Ferrocianuro Potassico in Presenza di Ammoniaca (S. Augusti) 329

Kurzgeschichte der Chemie (F. Ferchl und A. Süssenguth) . . 277

Lignin, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Magnesium, Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen (J. V. Dubský, A. Langer u. E. Wagner) 108

Magnesium, Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino-anthrachinon-2-Karbonsäure (J. V. Dubský und M. Hrdlička) 116

Mangan, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augusti e V. Pascalino) 159

Seite

Mangelkrankheiten, Vitamine und Mangelkrankheiten (H. Rudy) . . 284

Maßanalyse, Kurze Anleitung zur Maßanalyse für Studierende der Medizin und Apotheker (W. Paul) 277

Maßanalyse, Neuere maßanalytische Methoden (E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm) 282

Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden (K. Hinsberg) . . . 133

Mikrobüretten, Über eine zweckmäßige Form der Mikrobüretten (A. Friedrich) 251

Mikroexsikkator, Ein Universal-Mikroexsikkator (P. Röscheisen und P. Brettner) 254

Mikroofen (F. Pavelka) 247

Mikro-Wägetechnik, Über die Grundlagen der Mikro-Wägetechnik (H. Sternberg) 187

Minerva, Jahrbuch der gelehrten Welt. (Hgb. von G. Lüdtke) . . 361

Molekülgrößen-Bestimmungen hoch polymerer Naturstoffe (M. Ulmann) 285

Nickel, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augusti e V. Pascalino) 159

Oberflächenreaktion, Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenreaktionen sowie über einige Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln (B. Steiger) 216

Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (W. Prodinger) 361

Organische Präparate, Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals 132

Perlenreaktionen, Sulla Sensibilità delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi (S. Augusti e V. Pascalino) 159

Peroxyde, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik (A. Rieche) 285

Physikalische Chemie, Praktische Einführung in die physikalische Chemie (K. L. Wolf und H. G. Trieschmann) 280

Physiologische Chemie, Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie (S. Edlbacher) 286

Phosphor, Quantitative Drop Analysis. VIII. Determination of Phosphorus. (R. Lindner and P. L. Kirk) 300

Polarographische Bestimmung, Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen (H. G. Rosenthal) 233

Qualitative Analyse, Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium (T. R. Hogneß und W. C. Johnson) 356

Quantitative Analyse, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (R. Strebinger) 360

Quantitative Analyse, Organische Fallungsmittel in der quantitativen Analyse (W. Prodinger) 361

Seite

Reagenzien, Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches (H. Harms) 273

Reaktionen, Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches (H. Harms) 273

Schmelze, Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen (L. Kofler) 241

Schwefel, Mikro-Carius Schwefelbestimmung auf maßanalytischem Wege (A. Friedrich und F. Mandl) 14

Schwefel (E. Thieler) 129

Schwefel, Empfindlicher Nachweis von Schwefel durch nascierenden Wasserstoff (E. Schröer) 338

Schwefel, Über eine Mikro-Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 363

Schwer lösliche Stoffe, Bildung schwer löslicher Stoffe in der Mikroanalyse (J. V. Dubský, M. Hrdlička und Vl. Šoukal) 119

Silber, Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse (H. Fritz) 34

Silbersalze, Bildung schwer löslicher Stoffe in der Mikroanalyse (J. V. Dubský, M. Hrdlička und Vl. Šoukal) 119

Spektren, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Spektren, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente (F. Löwe) 359

Spezifisches Gewicht, Über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern (J. Gicklhorn) 1

Staub. Veröffentlichungen der Staubbekämpfungsstelle beim Verbande der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaften und Umschau über das Schrifttum 274

Sulfhydrylgruppe, Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen (H. G. Rosenthal) 233

Synthetische Chemie, Synthetic Inorganic Chemistry (A. A. Blanchard, J. W. Phelan, A. R. Davis) 280

Tabak, Die Biochemie des Tabaks und der Tabakverarbeitung (H. Brückner) 275

Technik des wissenschaftlichen Arbeitens (J. E. Heyde) 272

Trinkwasser, Zur mikrochemischen Trinkwasseruntersuchung (J. Gangl und A. Waschkau) 78

Umsetzung, Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenreaktion sowie über einige Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln (B. Steiger) 216

Universal-Mikroexsikkator (P. Röcheisen und P. Brettner) . . 254

Vitamine und Mangelkrankheiten (H. Rudy) 284

Seite

Vitamine, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie (H. Mohler) 356

Wein, Micro-dosage des Sucres dans le Vin (Gh. Ghimicescu) . . 201

Wein, Micro-dosage colorimétrique du Fer dans le Vin, et ses Proportions dans quelques Vins naturels de Roumanie (Gh. Ghimicescu) . . 208

Wein, Micro-dosage du Pouvoir Réducteur Total du Vin, et l'Etablissement de l'Indice Calorique ou de la Valeur Alimentaire du Vin (Gh. Ghimicescu) 315

Wein, La valeur du Non-dosé du Vin (Gh. Ghimicescu) 321

Wellenlängen-Spektrometer, The New Hilger Wavelength Spectrometer 132

Werbung, Die Werbung auf dem Gebiete des Heilwesens (O. W. Gähtgens) 273

Werkstoffe, Dechema-Monographien, Band 8: 14 Vorträge zum Thema „Deutsche Werkstoffe im chemischen Apparatebau“. 130

Zink, Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino--anthrachinon-2-Karbonsäure (J. V. Dubský und M. Hrdlička) 116

Zucker, Micro-dosage des Sucres dans le Vin (Gh. Ghimicescu) . . 201

Originalabhandlungen.

Über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern. (Neue Erfahrungen über die Grenzen und Fehler der Auswertbarkeit.)*

Von

Josef Gicklhorn.

(Prag).

In einer früheren Mitteilung haben wir (Gicklhorn und Nistler [1]) über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes berichtet und an Hand von ausgewählten Beispielen die Brauchbarkeit der Methode dargelegt. Trotzdem diese speziell für die Zwecke und Anwendungsgebiete biologischer Studien ausgearbeitet wurde, hat sie doch auch für den reinen Mikrochemiker einiges Interesse und namentlich die Kenntnis der Fehlerquellen führt zu einigen recht sonderbaren Erscheinungen, die vielfach unbekannt sind oder leicht übersehen werden. Seit dem Jahre 1929 haben wir im Rahmen der „biologisch-physikalischen Arbeitsgemeinschaft" sehr vielfältige Beobachtungen mit unserer Methode machen können, ihre Brauchbarkeit durch einige kleine Kunstgriffe noch erhöht, so daß wir heute ein abschließendes Urteil fällen können.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten, bzw. Lösungen von verschiedenen spezifischen Gewichten sich nach erfolgtem Temperaturausgleich bekanntlich nur dann mit einer stabilen Grenze überschichten lassen, wenn sich die Flüssigkeit mit dem höheren spezifischen Gewichte unten befindet. Bei entgegengesetzter Lage kommt es zu einer mehr oder minder raschen Umschichtung und Durchmischung bei lebhafter Bildung von Wirbeln und Schlieren. Je größer nun die Dichtunterschiede der fallweise verwendeten Flüssigkeiten sind, desto stabiler wird die Grenzschichte sein, je geringer

* Diese für die Molisch-Festschrift bestimmte Arbeit konnte wegen Erkrankung des Autors erst verspätet veröffentlicht werden.

[1] Gicklhorn J. und Nistler A., Protoplasma, 7. Bd. 1929.

diese Unterschiede sind, umso ausgeprägter natürlich die Labilität. Es gibt nun, wie leicht einzusehen ist, einen Grenzfall beim Überlagern von Flüssigkeiten mit gleichen oder fast gleichen spezifischen Gewichten, ausgezeichnet dadurch, daß schon die geringsten Erschütterungen und sonst unmerkliche Konvektionsströmungen genügen, um die Trennungsschichte zu zerstören. Diese Trennungsschichte ist bei unserer Methode sozusagen als gewichtsloser und dabei sehr veränderlicher „Schwebekörper" betrachtet, dessen Labilität eben bei Gleichheit der spezifischen Gewichte sehr leicht festzustellen und genügend auffallend ist. — Über die praktische Durchführung der Methodik haben wir eingehend schon berichtet und dabei auch die Wahl von Zucker als günstigste „Vergleichslösung" begründet, wenn verschieden konzentrierte Lösungen von verschiedenem, aber bekanntem spezifischen Gewichte mit der fallweise zu bestimmenden Flüssigkeit von unbekanntem spezifischen Gewicht über- bzw. unterschichtet werden. Es genüge daher hier der Hinweis, daß Zuckerlösungen einen Bereich der spezifischen Gewichte von 1,00212 (für 1%) bis 1,38334 (für 75% Löslichkeitsgrenze!) umfassen, daß Unterschiede von 0,2 % noch sehr klare Ergebnisse zeigen, wobei die Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes um 0,0008 differieren. Es läßt sich also mit dieser Methode in kurzer Zeit und mit geringer Substanzmenge eine Bestimmung bis auf die vierte Dezimale ausführen, natürlich bei Beachtung der Temperatur, die einen Korrekturfaktor bedingt, der für Zuckerlösungen ebenso wie die spezifischen Gewichte selbst in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN[2] eingesehen werden kann.

Für die praktische Durchführung der Methode verwendeten wir eine Überschichtungsküvette, die aus geeignet zurecht geschnittenen Glasstreifen besteht, welche mit Paraffin so auf einen Objektträger aufgekittet werden, daß durch einen feinen seitlichen Spalt ein Streifen von Zelluloid leicht beweglich geführt werden kann, der eine Teilung dieser Mikrokammer in zwei Hälften ermöglicht. Die Zuckerlösung von bekanntem spezifischen Gewichte wird in die untere Kammerhälfte mit einer Mikropipette gebracht, der Zelluloidstreifen eingeschoben und die zu prüfende Lösung dann in die obere Kammerhälfte gefüllt. Nach Herausziehen des Schu-

[2] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen usw. 6. Aufl.

bers stellt sich eine Grenzschichte ein, deren Labilität oder Stabilität beobachtet wird. Die Überschichtungsküvette kann man nach einem Vorschlag von COLLANDER[3] durch Glaskapillaren ersetzen, in welche je ein Tropfen der zu prüfenden Lösung aufgesaugt wird, wobei durch die Oberflächenspannung eine stabile Flüssigkeitssäule erreicht wird. Diese Kapillaren werden dann in die Vergleichslösungen von verschiedenen spezifischen Gewichten gesenkt und das eintretende (oder ausbleibende) Ausfließen festgestellt. Trotzdem die Verwendung von Kapillaren sicher Vorteile gegenüber der Überschichtungsküvette bietet, gibt es doch genug Fälle, wo diese aus praktischen Gründen vorzuziehen ist. Das ist namentlich dann der Fall, wenn man feste, in Wasser nicht lösliche Partikel, z. B. Kristalle, mikroskopisch kleine Zellen oder Zellbestandteile auf ihr spezifisches Gewicht hin untersucht. In diesem Fall verfolgt man mikroskopisch das Fallen dieser „Probekörper", die natürlich die Grenzschichte dann nicht durchdringen können, wenn sie auf eine Zuckerlösung von höherem spezifischen Gewicht als das eigene stoßen. Bei Gleichheit der spezifischen Gewichte einer Zuckerlösung von bestimmter Konzentration und des zu prüfenden Objektes erfolgt ein kaum merkliches Fallen, fast Schwebenbleiben — in der Trennungsschichte. Der Vorteil besteht also wesentlich darin, daß man von irgendeiner Berechnung nach irgendeinem Fallgesetze für nicht kugelige Körper absehen kann und die direkte Beobachtung entscheidet. Für kleine Flüssigkeitsmengen hat die Verwendung von Kapillaren sicher Vorteile, was auch COLLANDER nachdrücklich hervorhebt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß bereits im Jahre 1907 CAPPARELLI[4] solche „Überschichtungsversuche" ausgeführt hat, aber die entscheidende Bedeutung der Dichteverschiedenheiten, z. B. zwischen Serum und Wasser, nicht erkannte. Er war der Meinung, eine physikalisch neue Erscheinung gefunden zu haben, die er als „Substitutionsphänomen" bezeichnete und von dem er vermutete, daß es in der Biologie, insbesondere im kapillaren Kreislauf der Wirbeltiere und ebenso im Säfteaustausch des Tierkörpers, eine bisher übersehene große Bedeutung habe.

[3] COLLANDER R., Protoplasma, 8. Bd. 1930.
[4] CAPPARELLI A. Biol. Zentralbl. 27. Bd. 1907.

Capparelli setzt Glasröhrchen von 0,9 mm Durchmesser, in welchen 23 mm hoch durch Kapillarität Blutserum aufgesaugt ist, mit dem einen Ende auf die Oberfläche von destilliertem Wasser. Im Momente der Berührung trennt sich ein Ring von dem Serum los, der senkrecht mit einer sehr feinen röhrenförmigen Säule des Serums in das destillierte Wasser sich allmählich vertieft, während Wasser in der Mitte des Kapillarröhrchens als dünner Faden emporsteigt und erst an der Oberfläche im Kapillarröhrchen sich ausbreitet. Das Serum selbst sinkt dabei gleichzeitig allmählich aus dem Röhrchen heraus, das schließlich nur mehr destilliertes Wasser enthält. Capparelli hat diese Versuche mit verschiedenen Stoffen, z. B. NaCl-Lösungen, Gummi und anderen Kolloiden, wiederholt und im Prinzip das gleiche Bild wie bei Verwendung von Serum erreicht. Diese Arbeit von Capparelli ist nicht weiter beachtet worden und so viel ich aus der Literatur ersehe, hat einzig Langhans[5] kurz nach dem Erscheinen dieser Studie in einer Kritik darauf hingewiesen, daß es sich keineswegs um ein neues Phänomen handelt, sondern lediglich um das Aufsteigen einer spezifisch leichteren Flüssigkeit (Wasser) in einer geschlossenen Flüssigkeitssäule, die spezifisch schwerer ist (Serum), wobei Viskosität und auch Diffusionsfähigkeit eine gewisse Rolle spielen können. Bei seinem Erklärungsversuch hat Capparelli das spezifische Gewicht vollkommen vernachlässigt.

Wenn man eine Flüssigkeit von höherem spezifischen Gewicht als Wasser in dieses aus einer Kapillare ausfließen läßt und dabei das Wasser in einem größeren, hohen Standzylinder hält, so beobachtet man eine überaus reizvolle Erscheinung bei dieser Umschichtung, die in einem speziellen Fall auch Molisch[6] gesehen hat und als einen sehr einfachen und eindrucksvollen Demonstrationsversuch empfiehlt. „Ich habe beobachtet, daß der Milchsaft gewisser Pflanzen, wenn man ein Tröpfchen mit einer Wasseroberfläche in Berührung bringt oder hineinfallen läßt, milchweiße Schlieren, und zwar in Form von Strängen und schönen weißen Ringen bildet . . . . Nimmt man ein Tröpfchen Milchsaft von Euphorbia cyparissias mit einer Nadel oder einer Bleistiftspitze

[5] Langhans A. Lotos. Bd. 56. 1908.

[6] Molisch H. Botanische Versuche ohne Apparate. Fischer, Jena. 1931.

auf und überträgt man es auf die Oberfläche des Wassers, so verteilt sich der Milchsaft sofort in fädige und ringförmige Schlieren, die rasch nach abwärts sinken, aus sich heraus neue Schlieren und Ringe bilden, bis sie endlich den Boden erreichen und hier in Ringform liegen bleiben. Es bietet einen reizenden Anblick, wenn bei der Berührung des Milchsafttröpfchens mit der Wasseroberfläche sich zuerst ein größerer Milchsaftring bildet, von dem Fäden mit neuen Ringen ausgehen, die wieder neue Auszweigungen mit Ringen entstehen lassen .... Während die Schlieren sich formen, kann man oft beobachten, wie an einem gemeinsamen, von oben bis unten reichenden Milchsaftfaden das ganze zierliche Geflecht von Schlieren und Ringen hängt und das Bild eines Spitzenschleiers oder eines zarten Kronleuchters vortäuscht. Gleichartig verhalten sich die Milchsäfte vieler anderer Pflanzen" (ab pag. 19). — Dazu möchte ich bemerken, daß diese Versuche ebenso eindrucksvoll mit gewöhnlicher Milch gelingen, mit Tusche oder irgendwelchen gefärbten Lösungen, wenn diese nur ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser aufweisen. Für das gute Gelingen dieser hübschen Versuche darf aber der Unterschied im spezifischen Gewichte der sich mischenden Flüssigkeiten nicht zu groß sein, da sonst nur rasch Flüssigkeitsfäden zustande kommen. Trotzdem die Dichte eine sicher überragende Rolle für das Zustandekommen dieser Erscheinungen spielt, sind doch auch Viskosität, Oberflächenspannung und Temperatur von Bedeutung, was man besonders dann erkennt, wenn man die Versuche mit jenen Stoffen wiederholt, die seinerzeit Tomlinson[7] benützte, um die nach ihm benannten Figuren in ihrer ganzen Mannigfaltigkeit zu studieren. Tomlinson, der einige Arbeiten zu dem Gegenstand veröffentlichte, bezeichnete sie selber als „Kohäsionsfiguren", wobei er Kapillarerscheinungen eine besondere Bedeutung beimaß. (Einzelheiten zu dieser Frage siehe in Auerbach-Hort: Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. 7, pag. 78.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir es wiederholt als einen Mangel empfunden, daß man nicht gleich in möglichst kurzer Zeit jene Konzentration der Zuckerlösung angeben kann.

[7] Tomlinson C. Phil. Mag. 22 (1861), 23 (1862), 27 u. 28 (1864).

welche mit der zu prüfenden Flüssigkeit schon annähernd gleiches Gewicht hat. Aus dieser Überlegung heraus haben wir als „Vorprobe" jene Methode verwendet, die ich bereits früher (GICKLHORN [8]) angedeutet habe und die darin besteht, daß man eine geeignete Glaskapillare von 1,5 mm Durchmesser mit verschiedenen Zuckerlösungen füllt und die Umschichtungsgeschwindigkeit bestimmt. SCHOBER hat in bisher nicht veröffentlichten Versuchen für verschieden dimensionierte Kapillaren die Steiggeschwindigkeit von Wasser gegenüber Zuckerlösungen eingehend untersucht; er hat dabei feststellen können, daß man für eine bestimmte Kapillare zu Werten gelangt, welche es ermöglichen, nach Eichung das spezifische Gewicht von nur einem Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit festzustellen. Es ergab sich weiters, daß die Viskosität keine ausschlaggebende Rolle spielt, wenn die aufsteigende Flüssigkeit innerhalb der Säule der Zuckerlösung sich nach oben verschiebt und ausbreitet. Aus einer Tabelle ist ersichtlich, wie sich in einer Strecke von 2 cm mit angegebenen Strichmarken die Zeit des Aufstieges von Wasser gegenüber verschieden konzentrierten Zuckerlösungen ändert (Kapillardurchmesser 2 mm):

1%	Durchschnittswert	in	Sekunden:	106,6
2%	„	„	„	19,9
3%	„	„	„	11,7
4%	„	„	„	8,4
5%	„	„	„	7,0
6%	„	„	„	5,7
8%	„	„	„	4,4
10%	„	„	„	3,8
12%	„	„	„	3,4
14%	„	„	„	3,0
16%	„	„	„	2,8
18%	„	„	„	2,6
20%	„	„	„	2,4
22%	„	„	„	2,2
25%	„	„	„	2,0

[8] GICKLHORN J., Mikrophysik und Mikrochemie **11**, 369 (1932).

Temperatur zwischen 22—23° C.

Für eine andere Kapillare von 1,5 mm Durchmesser ergaben sich folgende Werte:

2%	Durchschnittswert	in	Sekunden:	42,9
3%	„	„	„	25,3
4%	„	„	„	17,4
5%	„	„	„	13,9
6%	„	„	„	10,5
8%	„	„	„	7,9
10%	„	„	„	6,7
12%	„	„	„	5,9
14%	„	„	„	5,4
16%	„	„	„	4,8
18%	„	„	„	4,4
20%	„	„	„	4,2
22%	„	„	„	3,8
25%	„	„	„	3,6

Diese Werte, graphisch dargestellt, bilden eine gegen die Abszisse abfallende Kurve, wenn man als Abszisse die Zeiten und als Ordinate die Konzentrationen aufträgt. Auf Grund der bisherigen Versuche hat sich gezeigt, daß die einmalige Mühe des Eichens einer bestimmten Kapillare eine große Zeitersparnis bedeutet und daß man vor allem imstande ist, besonders rasch Näherungswerte des spezifischen Gewichtes irgendwelcher vorliegender Flüssigkeiten zu erlangen, die man mit der Überschichtungsprobe dann genau festlegen kann. Wenn keine große Genauigkeit angestrebt wird, so reicht schon ein 1—2maliges Ablesen der Steiggeschwindigkeit der zu prüfenden Flüssigkeit in einer Zuckerlösung von z. B. 8% vollkommen aus, um das spezifische Gewicht wenigstens in der dritten Dezimale genau angeben zu können. Es ist bei diesem Verfahren auch möglich, namentlich rasch und mit geringstem Materialaufwand, Veränderungen in biologisch interessanten Flüssigkeiten zu verfolgen, z. B. bei Sekreten, Exkreten, Körpersäften, Blut, Milch usw. Eine Bestimmung der Haemolymphe niederer Tiere, von deren spezifischen Ge-

wicht wir entweder nichts wissen oder nur unklare, sicher unzutreffende Angaben bisher vorliegen, wird unter meiner Leitung durchgeführt.

Gelegentlich von Versuchen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten und Teilchengrößen von Farbstofflösungen, wozu wir dieselben Mikrokammern benützten, die wir im Überschichtungsversuch anwenden, traten Schwierigkeiten auf, die zunächst unerklärlich schienen. Wenn man z. B. in Blutserum Methylenblau oder Methylviolett löst und dieses gefärbte Serum dann mit reinem überschichtet, so tritt nach überraschend kurzer Zeit eine derart unregelmäßige Grenzzone auf, die das Ablesen der fortschreitenden Diffusion in der Diffusionszone praktisch unmöglich macht. In der früher genannten Arbeit (GICKLHORN [8]) habe ich dafür keine andere Erklärung geben können, als daß das gefärbte Serum selbst nun ein kleineres spezifisches Gewicht hat, was man vielleicht so deuten könnte, daß Farbstoff an die stark hydratisierten Kolloidkorpuskel angelagert wird, dabei Wasser frei wird und somit gewissermaßen eine unbeabsichtigte Verdünnung eintritt. Dadurch wäre das Auftreten von Schlieren und Strängen in der Überschichtungszone verständlich. Weitere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß diese Meinung irrtümlich ist. Durch pyknometrische Bestimmungen kann man zeigen, daß ein mit Farbstoffen beladenes Serum in Wirklichkeit spezifisch schwerer geworden ist, was man ja auch erwarten muß. Bei näherem Zusehen muß bei diesen Versuchen auch auffallen, daß die Veränderungen in der Grenzzone zwischen zwei Lösungen von verschiedenen spezifischen Gewichten auch etwas anders sind als die leichten Durchbiegungen und welligen Säume in der scharfen Überschichtungszone bei Gleichheit der spezifischen Gewichte zweier überschichteter Lösungen oder Flüssigkeiten. In den fraglichen Fällen kommt es vielmehr zu ganz unregelmäßigen Vorwölbungen des gefärbten Serums, stellenweise zur Bildung zarter und feiner Stränge, die in das ungefärbte Serum vordringen. Die Bilder sind zwar sehr wechselnd, aber doch immer charakteristisch und sind auch dann zu erreichen, wenn man zwei Lösungen von annähernder Gleichheit der spezifischen Gewichte nicht bloß in der Überschichtungsküvette betrachtet, sondern sie auf einer Glasplatte flächenhaft ausgebreitet nebeneinander bringt. Die Erklärung für diese Erschei-

nung, welche auch von W. OSTWALD und QUAST[9] bei ihren Diffusionsversuchen beobachtet wurde, kann nur die gleiche wie für die „Intertraktion" nach WRIGHT[10] sein, oder die „Barophorese" nach PESKOFF[11]. Dieses auffallende Ausbreiten, besonders in der Grenzzone zwischen zwei Kolloiden, hat wohl zuerst SZEGVARI[12] in einer durchaus einleuchtenden Weise erklärt, unter Hinweis darauf, daß eigentlich ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten in der Grenzzone das Entscheidende sind. Im Einzelnen hebt SZEGVARI folgendes hervor:

Wird z. B. ein Eisenhydroxydsol mit einer Harnstofflösung überschichtet, deren spezifisches Gewicht nur wenig unter dem des Sols liegt, dann steigt das Eisenhydroxydsol in die Harnstofflösung mit einer solchen Geschwindigkeit auf, daß schon die direkte Beobachtung die Unmöglichkeit einer reinen Difussion zeigt. Wird das Sol mit einer Harnstofflösung unterschichtet, die nur um weniges spezifisch schwerer ist, dann sieht man, wie mit beträchtlicher Geschwindigkeit wieder das Sol in den Harnstoff vordringt, also paradoxerweise in der spezifisch schwereren Lösung sich ausbreitet. PESKOFF, der auf diese Erscheinung erstmalig aufmerksam machte, die auch wir bei unseren Überschichtungsversuchen sehr oft bemerkten, wollte jene durch die Annahme erklären, daß ein Eisenhydroxydsol eben aus spezifisch verschieden schweren Korpuskeln besteht. Durch Über-, bzw. Unterschichten mit einer leichteren, bzw. schwereren Lösung soll sich somit ein förmliches Sedimentieren vollziehen, wobei die Korpuskeln von spezifisch kleinerem Gewicht sich viel länger erhalten können und die schwereren, trotz Brown'scher Molekularbewegung, nach unten sinken. Da PESKOFF diese Erscheinung der Barophorese bei verschiedenen Stoffen wiederfand, schloß er, daß viele bisher als homogen geltende Kolloide trotzdem „polypyknotisch" sind. SZEGVARI hat demgegenüber darauf hingewiesen, daß in vollkommen homogenen Lösungen eine hemmungsfreie Diffusion erfolgen kann, daß sich aber das Bild ändert,

---

[9] OSTWALD W. und QUAST R. Kolloidzeitschr. 53, 1933.

[10] WRIGHT S. A. Proc. Roy. Soc. London B. 92 (1921), A 112 (1926),

[11] PESKOFF N. P. Kolloidzeitschr. 33. 1923.

A. 114 (1927), A 125 (1929).

[12] SZEGVARI A. Kolloidzeitschr. 23, 1923.

wenn zwei verschiedene Lösungen aneinandergrenzen, die sich im Diffusionskoeffizienten der gelösten Stoffe eben unterscheiden. Wenn nämlich zwei Lösungen von gleicher Dichte aneinandergrenzen und der Stoff A einen größeren Diffusionskoeffizienten aufweist als der Stoff B, dann werden vorübergehend mehr Moleküle von A als von B in der Zeiteinheit diffundieren. Die Schichten, die die ursprüngliche Grenze von dem rascher diffundierenden Stoff aus begrenzen, werden vorübergehend spezifisch leichter, die entsprechenden Schichten der Gegenseite aber schwerer werden. Die ursprünglich vorhandene Gleichmäßigkeit bezüglich der Dichte wird also vorübergehend gestört sein und zwangläufig muß es zu einem Ausgleich kommen, so daß sich derselbe Vorgang wiederholen muß. Dies ist der Grund für die enorm hohe Diffusionsgeschwindigkeit.

Besitzen nun zwei aneinandergrenzende Lösungen keine gleiche Dichte, so überlagern sich die durch die Diffusion entstandenen Dichteunterschiede über die schon ursprünglich vorhandenen. In reinem Wasser bleibt dieser Effekt natürlich sehr gering, wenn ein Sol unterschichtet wird, dagegen ist sie sehr ausgeprägt, wenn die Dichteunterschiede relativ klein sind, so daß Konvektionsströmungen durch zufällige lokale Störungen der Grenzschichte ohne weiteres entstehen können.

Bei der praktischen Durchführung der Überschichtungsprobe wird die Barophorese sich also dann einstellen, wenn der kritische Punkt der Gleichheit in den spezifischen Gewichten zwischen der angewendeten Zuckerlösung und der zu prüfenden Flüssigkeit vorhanden ist. In praxi zeigt sich aber, daß die Barophorese n i c h t in dem Maße störend wirkt, als man nach rein theoretischen Überlegungen erwarten müßte. Das Durchbiegen und die Veränderungen in der Grenzschicht zwischen zwei über-, bzw. unterschichteten Lösungen ist ja —, worauf wir schon früher hingewiesen haben (vergl. GICKLHORN u. NISTLER) — nur dann als Kriterium für Gleichheit der spezifischen Gewichte zu werten, wenn innerhalb von ½—2 Minuten nach Berührung der beiden Flüssigkeiten keine merkbare Änderung eintritt. Die Barophorese erfordert aber doch eine viel längere Zeit, bis sie in einem auffallendem Maße sich geltend machen kann. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die in Rede stehende Erscheinung besonders bei ge-

färbten Lösungen und Stoffen auffallend; bei genauem Zusehen bemerkt man sie natürlich auch an farblosen Stoffen durch die Veränderungen in der Lichtbrechung der Berührungsschichten zwischen zwei Lösungen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von WRIGHT[11] besonders eingehend studierten „Intertraktion". WRIGHT hatte während des Weltkrieges beobachtet, daß eitrige Wunden unter dem Einfluß hypertonischer Kochsalzlösung viel wirksamer ausgeheilt werden als bei Anwendung isotonischer physiologischer Kochsalzlösungen. Der Grund soll in einem gesteigerten Lymphfluß bestehen, der mitwirkt, daß die Eitererreger abgeschwemmt werden. (Die erste Mitteilung über diese bemerkenswerte Beobachtung findet sich in: „Lancet" 1917, pag. 939.)

WRIGHT hat dann später in sehr eingehenden Versuchen, namentlich an Hühnereiweiß und Serum, den Einfluß von Kochsalzlösungen studiert und darauf hingewiesen, daß auch in vitro eine Durchdringung der Salzlösung und Kolloide nicht ganz gleichmäßig erfolgen muß, sondern in Form von Fäden und gutbegrenzten Schlieren, was namentlich bei gefärbten Lösungen oder Serum auffallend ist. Diese von WRIGHT als „Intertraktion" bezeichnete Durchdringung tritt besonders deutlich nur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen hervor. Die Geschwindigkeit in der Ausbildung der „Pseudopodien" ist stark von der Temperatur abhängig, denn sie erfolgt nach WRIGHT bei 45° C etwa 4mal so schnell als bei 3°. Wesentlich ist ferner die Tatsache, daß die Intertraktion unabhängig ist von der Schwerkraft, also in vertikalen Schichten ebenso wie in horizontalen vor sich geht. Will man diese so mannigfaltigen Figuren in Vollendung erreichen (vgl. die prachtvollen Abbildungen bei WRIGHT), so hat man vor allem darauf zu achten, daß auch die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten nicht so stark voneinander verschieden sind, daß dadurch allein schon Bewegungen und Strömungen in der Grenzschichte ausgelöst werden. (Siehe Tafel und Tafelerklärung.)

Auch diese Erscheinung der Intertraktion ist bei unserer Mikromethode sehr leicht zu demonstrieren und kann natürlich eine viel ärgere Fehlerquelle sein als die Barophorese. Hauptsächlich trifft das deshalb zu, weil im Gegensatz zur Barophorese die Veränderungen in der Grenzschichte schon in jener kurzen Zeit merk-

bar sind, die zum Ablesen der Gleichheit der spezifischen Gewichte der in der Mikrokammer überschichteten Lösungen notwendig ist. Die Täuschungen, denen man dann unterliegt, indem man im Wege der Einengung eine höhere Konzentration der Zuckerlösung bis zur vollen Stabilität heranzieht, können so beträchtsich sein, daß schwere Irrtümer zustandekommen.

Da diese Erscheinung vornehmlich nur Kolloidchemikern vertraut ist und von Seiten der Biologen anscheinend garnicht weiter beachtet wurde, ist die Kenntnis dieser Fehlerquelle unbedingt notwendig, um zuverlässige Werte mit der Überschichtungsprobe zu erreichen. Ich hebe das deshalb hervor, weil bei Verwendung von Kapillaren nach dem Vorschlag von COLLANDER [3] diese Fehlerquelle nachweisbar wohl eingeschränkt, aber auch nicht ganz verhindert werden kann. Sie läßt sich auch nicht vermeiden, wenn man statt Zuckerlösung Glycerin oder NaCl-Lösungen von genau bekannten Konzentrationen und spezifischen Gewichten verwendet. — Es ist vielleicht nicht überflüssig, weiter hervorzuheben, daß die Veränderungen in der Grenzschichte, welche dann eintreten, wenn kein vollkommener Temperaturausgleich erzielt wurde, leicht von der „intertraction“ zu unterscheiden sind. In praxi ist bei der Verwendung von Mikrokammern oder dünnwandigen Glaskapillaren der Temperaturausgleich zwischen einer Vergleichslösung und der zu prüfenden Flüssigkeit ja in ganz kurzer Zeit erreicht und nur durch stärkere Bewegung in der Luft kann es zu schwachen Konvektionsströmungen zwischen den Lösungen kommen.

Auf Grund unserer Erfahrungen können wir weiter darauf hinweisen, daß in der weitaus meisten Zahl der Fälle auch bei ungefärbten Flüssigkeiten die Grenzschichte sich wegen Unterschieden in der Lichtbrechung deutlich erkennen läßt und eine Färbung der Vergleichslösung überflüssig ist. Wenn man sie aber der leichteren Beobachtung halber doch vornimmt, so empfiehlt sich Uranin als leichtlöslicher Farbstoff von kräftiger Fluoreszenz. Spuren von Farbstoff bedingen nachweisbar keine in Betracht kommenden Fehlerquellen. Es ist bei den mit Uranin gefärbten Lösungen auch gar nicht notwendig, die Beobachtung etwa in ultraviolettem Lichte oder blauem Lichte vorzunehmen, denn das Betrachten der

Kapillaren oder Überschichtungsküvette gegen einen dunklen Grund ist vollkommen ausreichend.

Da eine ausführliche Mitteilung der verschiedenen neuen Beobachtungen über spezifische Gewichte von tierischen Körperflüssigkeiten an dieser Stelle nicht in Betracht kommt, möchte ich abschließend nur auf einige Punkte hinweisen, die die Verwendung mikrochemischer und mikrophysikalischer Methoden unter biologischer Auswertung betreffen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist in der Biologie bisher wenig beachtet worden, vielfach in der Meinung, daß sie keine besonderen Rückschlüsse gestattet. Es ist aber leicht einzusehen, daß sich jede Veränderung im Stoff- und Kraftwechsel auch in der Veränderung der verschiedenen physikalischen Konstanten auswirkt und daß man unbedingt die Kenntnis möglichst vieler „Konstanten" anzustreben hat. Dem Biologen kommt es dabei in erster Linie auf das Erfassen der Veränderungen und Schwankungen an, die oft so rasch erfolgen oder nur an einer so kleinen Menge der zu prüfenden Flüssigkeit verfolgt werden können, daß die üblichen Makromethoden von vornherein ausgeschlossen sind. Unter diesen Bedingungen ist es natürlich auch noch erwünscht, wenn man möglichst einfache Methoden zur Verfügung hat, die mit einer für die Ziele biologischer Studien ausreichenden Genauigkeit arbeiten und außerdem möglichst wenige oder keine Hilfsinstrumente erfordern. Es ist uns im Laufe vieljähriger Arbeit mit der in Rede stehenden Mikromethode immer wieder überraschend gewesen, zu sehen, daß man mit ihr ohne zeitraubende Wägungen — wie sie ja die sonst unübertreffliche pyknometrische Bestimmung verlangt — so genaue Bestimmungen durchführen kann und dabei noch den Vorteil hat, von allen theoretischen Voraussetzungen oder komplizierten Formeln absehen zu können. Die mikrochemische und mikrophysikalische Untersuchung im Dienste biologischer Fragen wird sich ja nie damit zufrieden geben, fallweise nur einen oder nur wenige Stoffe und Konstanten zu bestimmen und daraufhin Hypothesen aufzustellen. Wenn man aber konsequent irgendeine der physikalischen Konstanten studiert und in ihren Änderungen verfolgt, so wird man auf manches aufmerksam, das vorher der Aufmerksamkeit entgangen ist. Vergleichsweise gesprochen: man hört zuerst das Echo von Vorgän-

gen, deren Lokalisierung und Ursachen eben ein besonderes Studium erfordern.

Tafelerklärung.

Fig. 1. Typisches Bild der „vertikalen" Intertraktion (steigend und sinkend). Oben Serum, unten Serum + 10% NaCl + chinesische Tusche.

Fig. 2. Vertikale Intertraktion (steigend und sinkend). Ursprüngliche Trennungslinie wie bei Fig. 1. Oben Serum + chinesische Tusche, unten Serum + 10% NaCl.

Fig. 3. Ein mit Paraffin imprägnierter Ring liegt auf einer Scheibe Filterpapier. Im Inneren des Ringes Serum mit roten Blutkörperchen. Das Ganze horizontal auf einer Salzlösung liegend.

Fig. 4. „Horizontale Intertraktion." Eine Filterpapierscheibe mittels Paraffinring auf ein Deckgläschen gekittet, ist imprägniert mit einer Suspension von chinesischer Tusche und absoluten Alkohol und schwimmt auf Wasser.

Mikro-Carius Schwefelbestimmung auf massanalytischem Wege.

Von

A. Friedrich und F. Mandl.

Wien.

(Eingelangt am 8. Februar 1937.)

Die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Schwefels auf gravimetrischem Wege ist in ihrer Durchführung etwas langwierig und erfordert in bezug auf richtiges Waschen und Glühen des Bariumsulfates einige Erfahrung. Es wurde daher schon vor acht Jahren versucht[1], die Mikro-Schwefelbestimmung auf maßanalytischem Wege durchzuführen und zu diesem Zwecke eine neue Methode zur acidimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Salpetersäure und Halogenwasserstoffsäuren ausgearbeitet. Diese Methode ergab zwar sehr gute Resultate[2], kam jedoch nur dann in Betracht, wenn die Mengen der genannten Mineralsäuren gegenüber der Schwefelsäure nicht zu groß waren. Aus diesem Grunde mußte die Zerstörung der organischen Substanz im Pregl'schen Perlenrohr durchgeführt werden, wobei nur soviel Salpetersäure und Halogenwasserstoffsäuren entstehen kön-

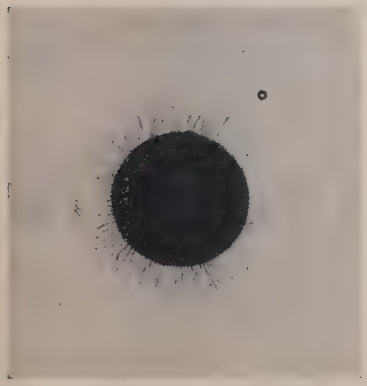
[1] Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 91 (1929).

[2] Ztschr. f. analyt. Chem. **89**, 401 (1932).

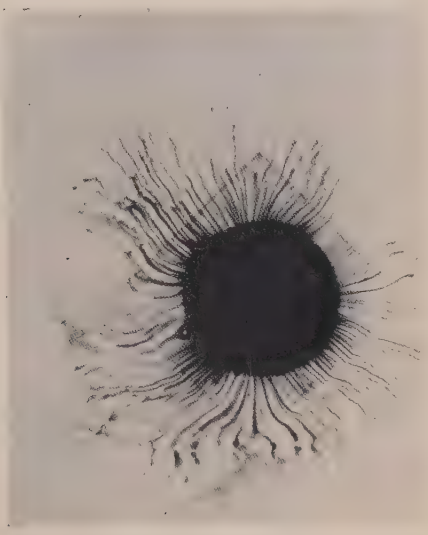
Josef Gicklhorn, Über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern.

1

2



3



4

Fig. 1—4 aus dem Referat über WRIGHT, Intertraktion, in Kolloid-Zeitschrift, Band 54, Seite 94. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

nen, als dem Stickstoff- und Halogengehalt der Analysensubstanz entspricht.

Die Verbrennung im Perlenrohr über Platinkontakt, deren Sicherheit durch die später eingeführte verbesserte Verbrennungstechnik [3] erhöht werden konnte, führt nur zur teilweisen Oxydation des Schwefels zur Schwefelsäure; ein Teil geht als Schwefeldioxyd über und muß erst nachträglich zu Sulfat oxydiert werden [2]. Der Methodik entsprechend sind hier nur Einzelbestimmungen möglich.

Die Carius-Methode hat dagegen den Vorzug, daß die Zerstörung der organischen Substanz automatisch vor sich geht, somit an den Experimentator keine Ansprüche an Erfahrung stellt und überdies die gleichzeitige Durchführung mehrerer Analysen ermöglicht. Die Mikromodifikation dieser altbewährten Methode weist überhaupt eine Reihe von Vorzügen auf, die nicht zu unterschätzen sind. Abgesehen von der Annehmlichkeit, daß ein eigener Raum für Schießöfen entbehrlich ist und der Mikro-Schießofen im Winkel eines Abzuges aufgestellt werden kann, halten die Mikro-Bombenrohre einen wesentlich größeren Druck aus als die Makro-Bombenrohre, was für die Oxydation der organischen Substanz und die Sicherheit der Bestimmung von Vorteil ist. Fügt man nur 0,3 bis 0,4 ccm Salpetersäure in das Mikro-Bombenrohr, so ist diese Menge im Verhältnis zum Innenraum des Bombenrohres wesentlich größer als in der Makroanalyse und trotzdem kann das Bombenrohr ohne Explosionsgefahr auf 340 bis 350° erhitzt werden. Unter hunderten von Bestimmungen, die in den letzten 15 Jahren nach der Mikro-Cariusmethode gemacht wurden, war nicht ein einziges Fehlresultat, welches auf mangelhafte Oxydation der Substanz zurückgeführt werden konnte.

Es gibt ferner auch Fälle, wo die Schwefelbestimmung nur nach der Cariusmethode durchgeführt werden kann, da die Verbrennungsanalyse versagt. Hieher gehören Analysen von Salzen organischer Stoffe, organische Metallverbindungen und physiologisches Material mit größerem Aschengehalt. Bei Verbrennung solcher Substanzen besteht völlige Ungewißheit, in welchem Ausmaße Schwefel im Glührückstand gebunden bleibt, womit der quantitative Verlauf der Bestimmung nicht mehr gesichert er-

[3] Ztschr. f. angew. Chem. **45**, 476 (1932).

scheint. In speziellen Fällen, z. B. bei den Analysen von Barium- und Bleisalzen, kann die Bestimmung des Schwefels nur nach der Cariusmethode und nur gravimetrisch durchgeführt werden.

Diese Vorzüge der Mikro-Cariusmethode legten es nahe, einen Weg zu suchen, diese Bestimmung maßanalytisch durchzuführen. Von den hier in Frage kommenden Methoden erwies sich jedoch keine brauchbar, weder in bezug auf Genauigkeit, noch auf Verläßlichkeit. Gelegentlich der Untersuchungen über die Schwefelverbindungen im Harn hat der eine von uns gemeinsam mit E. Bauer [4] die verschiedenen maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Sulfat-Ions noch einmal eingehend nachgeprüft und die Möglichkeit ihrer Anwendung in der Mikroanalyse untersucht. Die Wahl fiel auf die Sulfatbestimmung durch Benzidinfällung bzw. Titration des Benzidinsulfates. Diese Methode ist die einzige direkte Bestimmungsmethode und da schon durch den kürzeren Weg allein Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet werden, gibt sie unter allen maßanalytischen Methoden der Sulfatbestimmung noch immer die besten Ergebnisse, wie dies auch Mario Talenti [5] gefunden hat. Für die Anwendung als Mikromethodik bedurfte sie immerhin noch einer eingehenden Bearbeitung, worüber nachstehend kurz berichtet sei.

Die Benzidinmethode.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen, wurden Einwaagen vom reinsten Kaliumsulfat unter verschiedenen, ständig wechselnden Bedingungen der Fällung mit Benzidinchlorhydrat unterzogen, wobei sich zeigte, daß die Hauptmenge des Sulfates immer erfaßt wird und vollkommene Fehlresultate kaum in Frage kommen. Eine Störung wird hervorgerufen durch die Gegenwart größerer Mengen Nitrat. vor allem aber schon durch geringe Mengen Nitrit.

Diese Untersuchungen zeigten ferner, daß die gefundenen Resultate, gleichgültig ob sie richtig oder fehlerhaft sind, immer durch die entgegengesetzte Wirkung zweier Fehlerquellen bedingt sind. Die eine Fehlerquelle ergibt sich durch die Löslichkeit des

[4] Ztschr. f. physiol. Chem. **228**, 61 (1934).
[5] Chem. Z. **1627**, I. 1711.

Benzidinsulfates in Wasser, ist in ihrer Wirkung daher abhängig vom Volumen der Sulfatlösung und dem zugefügten Volumen des Fällungsreagenzes. Die zweite Fehlerquelle ist durch das Mitreißen bezw. Okkludieren von Benzidinchlorhydrat während der Fällung bedingt und verursacht fehlerhafte Erhöhung der Werte, da die Salzsäure des Benzidinchlorhydrates mit zur Titration gelangt. Je nachdem ob sich nun beide Fehlerquellen in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben oder eine Fehlerquelle überwiegt, erhält man richtige oder fehlerhafte Resultate.

Um von diesen Zufälligkeiten unabhängig zu werden, mußten beide Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Der Verlust von Benzidinsulfat durch seine Löslichkeit konnte zunächst dadurch beseitigt werden, daß das Fällungsreagens mit Benzidinsulfat gesättigt wurde, somit in jeder beliebigen Menge angewandt werden konnte, ohne einen Verlust zu bewirken. Um nun auch den Verlust durch Löslichkeit der Benzidinfällung im Lösungsmittel des Sulfates zu verhindern, blieben, da die direkte Fällung des Salzes mit Reagens nicht zulässig ist (körnige, unreine Fällung), nur zwei Möglichkeiten offen: Man kann entweder das Salz nur mit so viel Wasser aufnehmen, daß es eben in Lösung geht, wobei infolge des kleinen Flüssigkeitvolumens der Fehler fast verschwindet, oder man nimmt ein bestimmtes gemessenes Wasservolumen und bringt für dieses Volumen eine Korrektur an. Erfahrungsgemäß arbeitet man besser, wenn die Fällung in 2 ccm Flüssigkeit erfolgt; die Korrektur beträgt für dieses Volumen 0,05 ccm n/50 Säure [6].

Wesentlich größere Schwierigkeiten bereitete die zweite Fehlerquelle, die Verunreinigung des Benzidinsulfatniederschlages durch Benzidinchlorhydrat. Umfangreiche Versuche, durch geeignete Fällungsbedingungen und Auswaschen des Niederschlages das Benzidinchlorhydrats zu beseitigen, führten zu keinem praktischen Ergebnis; die Löslichkeit des Benzidinsulfates selbst ist dabei ein wesentliches Hindernis. Eine solche Methode würde selbst dann, wenn sie für einen bestimmten Bereich der Sulfatmenge genau entsprechen würde, wieder auf eine Kompensation von zwei Fehlerquellen beruhen; nicht restlos ausgewaschenes Chlorhydrat und

[6] Ztschr. f. Physiol. Chem. **242**, 261 (1936).

teilweise gelöstes Sulfat. Hier mußte ein neuer Weg beschritten werden, um diesen Schwierigkeiten beizukommen, u. zw. durch Entfernung des Chlorhydrats auf chemischem Wege.

Fügt man zu einer Lösung der freien Benzidinbase Silbernitratlösung, so bildet sich eine voluminöse Fällung einer Benzidin-Silbernitratverbindung. Dieser Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich. Fügt man zur Benzidinchlorhydratlösung Silbernitrat, so erkennt man schon an der großen Menge des Niederschlages, daß neben Chlorsilber eine zweite Verbindung mitgefallen ist, die Benzidin-Silbernitratverbindung; quantitativ bestimmt erhöht sich das Gewicht des Chlorsilberniederschlages um 60—70%. Der Vorgang ist nun folgender: Bei der Fällung von Benzidinchlorhydrat und Silbernitrat entsteht Silberchlorid und in aequivalenten Mengen freie Benzidinbase und freie Salpetersäure, welche miteinander Benzidinnitrat bilden könnten. Da jedoch die Salpetersäure nur in geringen Mengen, das Silbernitrat dagegen in großem Überschuß vorhanden ist, verschiebt sich die Umsetzung zu Gunsten der Bildung von Benzidinsilbernitrat und der größte Teil der Salpetersäure bleibt frei. Die freigewordene Salpetersäure kann auch infolge ihrer großen Verdünnung durch das Lösungsmittel nicht mehr die Benzidin-Silbernitratverbindung lösen.

Diese Umsetzung hat sich nun vorteilhaft für die Entfernung des mitgerissenen Benzidin-Chlorhydrats verwenden lassen. Der abfiltrierte und mit Benzidinsulfatwasser gewaschene Niederschlag wird mit einer geringen Menge Silbernitratlösung versetzt und nach kurzer Einwirkung diese wieder abgesaugt und der Niederschlag nachgewaschen. Auf dem Filter verbleibt an Stelle des Chlorhydrates Silberchlorid und die Benzidin-Silbernitrat-Verbindung, während der weitaus größte Teil der freigewordenen Salpetersäure in das Filtrat geht. Um die Löslichkeit von Benzidinsulfat auf ein Minimum zu beschränken, wurde alkoholische Silbernitratlösung verwendet.

Bei der späteren Titration des Benzidinsulfates machte sich die Gegenwart der Benzidin-Silbernitratverbindung unangenehm bemerkbar, da im Umschlagspunkt des Indikators Silberoxyd ausfällt, teilweise den Indikator adsorbiert und so die Beurteilung des Farbtones erschwert. Dies konnte jedoch auf einfache Weise dadurch behoben werden, daß die Titrationslösung vorher mit etwas

Kaliumjodid versetzt und so das Silber als unlösliches Silberjodid ausgeschieden wurde.

Die experimentelle Durchführung der Filtration erfolgte klaglos nach der automatischen Methode der Halogensilber-Filtration nach PREGL. Durch abwechselndes Aufspritzen von wenig Alkohol und Benzidinsulfatwasser konnten die letzten Reste der Fällung quantitativ auf das Filter gebracht werden. Als Filter diente ein zylindrisches Filterröhrchen mit Glasfrittenplatte, auf welches eine Aufschwemmung von feingeschabtem Filterpapier bezw. „Filtermasse in Flocken" festgepreßt wurde. Nach beendeter Filtration wurde das Filterröhrchen in das Titrationskölbchen eingesetzt, der nach oben stehende Schaft mit Wasser gefüllt und dann in diesen hineingeblasen. Die Wassersäule stößt mit einem Schlage die Filterplatte samt dem Niederschlag in das Kölbchen. Durch die früher erwähnte Vermeidung der beiden Fehlerquellen gelang es, den Schwefelgehalt im reinen Kaliumsulfat mit einer Genauigkeit von 0,01 ccm n/50 Lauge, d. s. 2—4 γ Schwefel zu bestimmen.

Anwendung der Methode auf die Carius-Schwefelbestimmung.

Die Methode der Sulfatbestimmung durch Benzidinfällung wurde im Laufe der beiden letzten Jahre ständig geübt und dabei auf die Reproduzierbarkeit der Werte beachtet. Durch einige technische Verbesserungen, die sich aus der Praxis ergaben, wurde der störungsfreie Verlauf der Bestimmung gesichert. Für die Durchführung der maßanalytischen Schwefelbestimmung nach der Carius-Methode wurde folgender Vorgang eingehalten:

Die in der Mikrobombe eingewogene Substanz wurde mit etwas Natriumnitrat und konzentrierter Salpetersäure versetzt und im geschlossenen Rohre auf 340—350° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Bombenrohres wurde die Kapillare mit einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig erhitzt, um die darin befindliche Salpetersäure in den kühleren Teil des Rohres zu treiben; dann wurde durch kräftiges Erhitzen an einer Stelle der Kapillare das Rohr geöffnet. Die Bombe wurde nun unterhalb der Schmelzstelle angefeilt und aufgebrochen, der Inhalt in eine Schale quantitativ überleert, desgleichen die trichterförmige Schmelzstelle ausgespült. Die ver-

einigten Waschwässer wurden zur Trockenen gedampft, der Salzrückstand zur Entfernung der letzten Reste Salpetersäure mit etwas verdünnter Essigsäure übergossen und abermals eingedampft. Der erkaltete Rückstand wurde mit 2 ccm Wasser aufgenommen und mit dem Benzidinreagens gefällt.

Die Analysenergebnisse waren zunächst nicht zufriedenstellend; in einer Serie von Bestimmungen ergaben sich neben richtigen Werten gelegentlich zu hohe, häufiger jedoch zu niedrige Werte. Die Ursache zu hoher Werte konnte nur in der ungenügenden Reinheit der Reagenzien liegen. Tatsächlich zeigte ein Blindversuch, daß das Natriumnitrat p. a. (KAHLBAUM) etwas sulfathältig war[7]. Ein aus reinem Ätzkali und verdünnter reinster Salpetersäure selbst hergestelltes Präparat war etwas besser, jedoch auch nicht einwandfrei. Schließlich haben wir durch Auflösen kleiner Natriumstücke im Wasser, Ansäuern der Lauge mit reinster konzentrierter Salpetersäure und Eindampfen der Lösung ein Präparat gewonnen, das vollkommen rein war. Die Prüfung der Reinheit erfolgte analog einer Carius-Bestimmung, jedoch ohne Substanz; dafür wurden 0,05—0,1 g Natriumnitrat zugesetzt. Der zur Fällung bereite Salzrückstand wurde nicht mit 2 ccm Wasser, sondern mit 2 ccm n/50 Schwefelsäure aufgenommen, dann gefällt. Auf diese Weise lassen sich kleinste Sulfatmengen quantitativ erfassen. Bei dem letztgenannten reinen Präparate konnte die 2 ccm n/50 Schwefelsäure richtig zurücktitriert werden; bei den früheren Präparaten war der Verbrauch um 0.05—0,2 ccm n/50 Lauge erhöht.

Nach Verwendung des reinen Präparates wurden nur mehr zu tiefe Werte erhalten, diese jedoch verschieden groß. Daraus war zu schließen, daß keine konstante Fehlerquelle vorliegen konnte, sondern die Ursache in der Durchführung der Bestimmung liegen mußte. Tatsächlich konnte nach längerem Suchen die Ursache im Öffnen der Bombe an der Kapillare gefunden werden. Die maßanalytische Schwefelbestimmung unterscheidet sich nämlich von der gravimetrischen prinzipiell dadurch, daß die gebildete Schwefelsäure im Bombenrohr nicht als Bariumsalz gebunden wird, sondern als freie Säure die Innenwandung der Bombenröhre benetzt.

[7] Die Firma stellte uns später ein reineres Präparat zur Verfügung.

Wird nun infolge Erhitzens der Kapillare diese durch den Innendruck geöffnet, so reißt das ausgestoßene Gas einen feinen Nebel von Salpetersäure und damit auch Schwefelsäure mit. Je nachdem wie stark der Innendruck war und an welcher Stelle die Kapilllare geöffnet wurde, wechselt der Verlust an Schwefelsäure. Außerdem bleibt in der äußersten Spitze der Kapillare, die nicht ausgespült werden kann, immer etwas Säure zurück.

Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde auf die erstmalig von Pregl angewandte Methode zurückgegriffen, die Kapillaren durch Anfeilen und Abbrechen zu öffnen. Zu diesem Zwecke wurden die Bombenrohre nach dem Erkalten in einen Meßzylinder mit Eiswasser gestellt, bis sie völlig abgekühlt waren, dann die Kapillaren, einige Millimeter von der Spitze entfernt, angefeilt, das Stück mittels einer Pinzette abgebrochen und in eine Reibschale gelegt. Dieses Anfeilen und Abbrechen der Kapillaren in kleinen Stücken wurde fortgesetzt bis zur Erweiterung der Schmelzstelle. Der Austritt des Gases erfolgt fast ohne Druck und ist eben noch hörbar. Die in der Reibschale gesammelten Stücke der Kapillare wurden mit etwas Wasser übergossen und mit dem Pistill verrieben. Das überstehende Wasser wurde dann dekantiert und den Waschwässern zugefügt. Der Glasrückstand noch einmal mit Wasser gewaschen.

Mit Einführung dieser Methode der Kapillaröffnung wurden keine nennenswerten Verluste mehr beobachtet. Die Methode wurde nun an einer Reihe von Testsubstanzen geprüft (im ganzen ungefähr 50 Bestimmungen) und hat sich sehr gut bewährt. Der Vorteil dieser Methode liegt jedoch nur in der Serienbestimmung. Wir arbeiten z. B. mit zwei Mikrobombenöfen, setzen sechs Bombenrohre gleichzeitig an, dann werden sie gleichzeitig gekühlt, anschließend der Reihe nach geöffnet, die Waschwässer wieder gleichzeitig eingedampft und schließlich die Salzrückstände nacheinander gefällt, filtriert und titriert. Da sich die Arbeit des Experimentators nur auf die Beschickung der Bombenrohre, das Öffnen der Rohre und schließlich auf Filtration und Titration beschränkt, stellt die serienweise Durchführung der maßanalytischen Schwefelbestimmung eine Zeitersparnis dar. Handelt es sich dagegen um gelegentliche Einzelbestimmungen und sind die nötigen Reagenzien

nicht vorbereitet, so wird die gravimetrische Methode im allgemeinen vorzuziehen sein.

Nur in speziellen Fällen bietet die maßanalytische Methode auch bei Einzelbestimmungen einen besonderen Vorzug, u. zw. dann, wenn es sich um Analyse von Stoffen mit sehr kleinem Schwefelgehalt handelt und größere Einwaagen aus Materialmangel nicht möglich sind. Bei solchen Bestimmungen nimmt man den Salzrückstand vor der Benzidinfällung nicht mit Wasser, sondern mit 2 ccm n/50 Schwefelsäure auf und erfaßt dann mit der Fällung auch kleinste Mengen ursprünglich vorhandenen Sulfates. Bei der gravimetrischen Methode ist dies natürlich nicht möglich, es sei denn, daß man die Fällung mit Bariumsalz erst nach der Entleerung der Bombe vornimmt; dem steht aber die früher beschriebene Erfassung des Kapillareninhaltes im Wege (Glassplitter).

Die Durchführung der Bestimmung.

Reagenzien:

1. Reine konzentrierte Salpetersäure.

2. Reinstes Natrium- oder Kaliumnitrat. Käufliche Präparate müssen im Blindversuch geprüft werden (wie vorangehend beschrieben), wobei man 0,1 g Salz verwendet. Am einfachsten stellt man sich das Präparat selbst her, indem man Natrium oder Kalium (frei von Krusten) in kleinen Stückchen nacheinander in Wasser einträgt, die entstehende Lauge mit reinster konzentrierter Salpetersäure ansäuert und bis zur Trockenen dampft. Der Salzrückstand wird gepulvert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3. Benzidinreagens: 16 g Benzidinchlorhydrat werden in einem Litermeßkolben mit 180 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles gelöst hat, dann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Sobald der ganze Kolbeninhalt heiß geworden ist, fügt man einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, verschließt den Kolben und schüttelt gut durch. Dieses tropfenweise Zufügen von Schwefelsäure wird so lange fortgesetzt, bis in der heißen Lösung eine minimale Trübung einige Zeit bestehen bleibt (in der Regel braucht man 2—4 Tropfen verdünnte Schwefelsäure). Dann läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und die abgekühlte Lösung noch 12 Stunden stehen. Die Lösung wird schließlich filtriert und in einer Vorratsflasche gesammelt.

4. Benzidinsulfatlösung (Waschflüssigkeit): Verdünnte Schwefelsäure (etwa 0,5%ig) wird mit einer wässerigen Lösung von Benzidinchlorhydrat versetzt, die Fällung am besten auf einem Glastiegel mit Sinterplatte abgesaugt und gründlich mit heißem Wasser nachgewaschen. Vom reinen Prä-

parat gibt man etwas in Wasser, erhitzt mindestens eine Stunde auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschwenken, wobei noch ungelöstes Benzidinsulfat vorhanden sein muß. Man läßt abkühlen, dann 12 Stunden stehen und filtriert in ein Vorratsgefäß. Für das Benzidinsulfatwaschwasser wird eine eigene Spritzflasche benötigt.

5. Alkoholische Silbernitratlösung: Es kann die alkoholische Silbernitratlösung von der Mikromethoxylbestimmung Verwendung finden. Zur Herstellung erhitzt man 20 g Silbernitrat und 500 ccm Alkohol (95%ig) unter Rückflußkühlung einige Stunden, läßt dann erkalten und mindestens 1 Tag im Dunkeln stehen. Die Lösung wird in eine dunkle Vorratsflasche filtriert; trotzdem muß die jeweils nötige Menge unmittelbar vor dem Gebrauch filtriert werden.

6. Reines Kaliumjodid.

7. Methylrot als Indikator: Methylrot wird in n/10-Lauge gelöst und gut geschüttelt; es muß überschüssiges, nicht mehr lösliches Methylrot vorhanden sein. Von dieser Vorratslösung filtriert man etwas in eine zweite Flasche für den ständigen Gebrauch und verdünnt diese Gebrauchslösung mit der 5fachen Menge Wasser. 0,1 ccm dieser Gebrauchslösung geben für 20 ccm Wasser eben die richtige Indikatormenge. Die immer gleich bleibende Farbstärke des Indikators erleichtert sehr die Beurteilung des Umschlagspunktes.

8. Filterwolle: Für die Herstellung des Filters kann man entweder reines Filterpapier mit der scharfen Kante einer Glasplatte (Objektträger) abschaben (ohne zu drücken) oder man bezieht „Filtermasse in Flocken" von der Firma Schleicher und Schüll, Düren im Rheinland, was in Anbetracht des geringen Preises und der Zeitersparnis sehr vorteilhaft ist.

9. 10%ige Essigsäure.

10. n/50-Lauge und n/50-Schwefelsäure.

Substanzeinwaage: Die Einwaage von festen Substanzen wird wie bei fast allen Bestimmungen nur mehr mit dem Wägeröhrchen von Lieb und Krainik[8] durchgeführt. Das mit der Substanz gewogene Röhrchen wird am Ende des Stieles mit der Kornzange angefaßt und in fast horizontaler Lage in das Bombenrohr eingeführt, bis die Kornzange an der Mündung anstoßt, dann bringt man das Bombenrohr in senkrechte Lage und klopft es einige Mal auf den Wägetisch, wobei die Substanz auf den Boden des Rohres fällt. Der bequemen Handhabung wegen bringt man das Rohr nachher in Schräglage, entfernt das Wägeröhrchen ohne daß es an der Wand schleift und legt es zurück auf die Waage.

Auch hygroskopische Substanzen haben wir mit großem Vorteil und ohne jede Beeinträchtigung mit dem Lieb'schen Wäge-

[8] Mikrochemie IX, 367 (1931).

röhrchen eingewogen. In diesen Fällen wird das Wägeröhrchen gleich nach dem Einfüllen der Substanz mit einem kleinen, tadellos glatten und gut passenden Korkstopfen (wie er beim Methoxyl- und Methylimidbestimmungsapparat verwendet wird) geschlossen. Das Aufsetzen des Korkes erfolgt mit der Pinzette. Nach der ersten Wägung wird der Stopfen mit der Pinzette abgenommen und aufrechstehend auf den Wägetisch gesetzt. Vor der nächsten Wägung wird er wieder mittels der Pinzette aufgesetzt. Diese einfache und zweckdienliche Art der Einwaage von hydroskopischen Substanzen ist nur dann nicht anwendbar, wenn es sich um klebrige Stoffe handelt.

Flüssigkeiten, bei denen keine Flüchtigkeit zu befürchten ist, werden am besten in ein Mikrowägegläschen eingewogen, wie es von H. Roth [9] beschrieben wurde, wobei man mit oder ohne Verschlußstopfen arbeiten kann. Die kleinen Näpfchen läßt man offen auf den Boden des Bombenrohres gleiten.

Harzige Stoffe streicht man am besten mittels eines Mikrospatels oder Drahtes auf die Innenwandung eines beiderseits offenen Hartglasröhrchens von ungefähr 3 mm Lumen und rund 10 mm Länge, bringt dieses zur Wägung und läßt es dann in das Bombenrohr fallen.

Für sehr flüchtige Flüssigkeiten, die in geschlossenen Kapillaren eingewogen werden müssen, ist die Cariusmethode nicht brauchbar. Solche Bestimmungen werden vorteilhafter im Perlenrohr durchgeführt.

Kommen mehrere Bombenrohre in Verwendung, so müssen diese noch vor der Einwage markiert werden, damit man sie nicht verwechselt. Entweder zeichnet man mit der Glasätztinte quer zur Achse laufende Striche auf den unteren Teil des Rohres, oder man klebt schmale Papierstreifen auf, die während des Erhitzens verkohlen und so auch später leicht kenntlich sind.

Beschickung des Bombenrohres: Zur Einwaage fügt man etwas reinstes Natriumnitrat (10—30 mg), dann 0,3—0,4 ccm konzentrierte Salpetersäure und schmilzt das Bombenrohr zu [10].

[9] Die quant. org. Mikroanalyse v. Fritz Pregl, IV. Aufl., S. 129, Verlag Springer 1935.

[10] A. Friedrich: Die Praxis d. quant. org. Mikroanalyse, Verlag Deuticke, Wien-Leipzig (1933).

Nach dem Erkalten der Schmelzstelle wird es in den Bombenofen gelegt. Wir pflegen die unteren Öffnungen der Ofenrohre mit etwas Asbestpappe zu verstopfen, damit die Bombenrohre nicht aus dem schrägstehenden Rohre rutschen können. Die Kapillaren der Röhren können zweckmäßig etwas vorstehen. Das Erhitzen erfolgt auf 340—350° C durch 3—4 Stunden.

Die Mikrobombenöfen hatten wir bisher im Winkel eines Abzuges stehen, eine größere Holz- oder Asbestplatte vorgestellt und den Abzug geschlossen. Aus Gründen der Raumersparnis wurde ein rechteckiger Holzkasten hergestellt, der über den Ofen geschoben werden kann. Die vordere Frontseite bleibt frei, desgleichen die Bodenfläche. Die Decke hat in der Mitte einen bis über die Hälfte ihrer Länge eingesägten Spalt von ungefähr 2—3 cm Breite (Thermometer). Desgleichen befindet sich auf der einen Seitenwand (in der Höhe der Gasleitung des Brenners) ein Einschnitt, damit man die Schutzkiste in der Längsrichtung über den Ofen schieben kann. Etwas oberhalb des seitlichen Einschnittes für den Brenner, befindet sich ein zweiter ungefähr 15 cm langer und 3 cm breiter Spalt, damit mehr Luft Zutritt hat und die Flamme von außen beobachtet werden kann. Zweckmäßig wird diese Schutzkiste innen mit Asbestpappe ausgekleidet.

Bei Inbetriebsetzung des Schießofens stellen wir denselben mit der Schmalseite gegen die Mauer, so daß er nur einige Zentimeter von derselben entfernt ist. Dann wird die Schutzkiste von rückwärts darübergeschoben, bis sie an die Wand anstoßt. Auf diese Weise kann der Arbeitsplatz neben dem Schießofen benützt werden, auch wenn der Ofen in Betrieb ist.

Öffnen und Überleeren des Bombeninhaltes:

Nach dem Abkühlen zieht man die Bombenrohre etwas aus dem Ofen, so daß die Kapillaren, die trichterförmige Schmelzstelle und ein kleines Stück des Rohres frei liegen. Dann nimmt man eine kleine, eben entleuchtete Bunsenflamme und beginnt von der Spitze an die Kapillare vorsichtig zu erhitzen, bis die in der Kapillare und in der Schmelzstelle befindliche Säure vertrieben ist. Sobald dieser Teil wieder abgekühlt ist, nimmt man die Rohre heraus und stellt sie in ein zylindrisches Gefäß, welches mit Eiswasser gefüllt ist. Die Rohre sollen fast senkrecht stehend, bis zu den Kapillaren in das Wasser tauchen und mindestens 10 Minuten darin verbleiben.

Inzwischen bereitet man tadellos gereinigte Jenaer Glasschalen von 6—8 cm Durchmesser vor, welche mit Nummern bezeichnet sind. Ferner werden benötigt: 1. eine gereinigte mittelgroße Reib-

schale mit Pistill, 2. eine Spritzflasche mit Wasser, 3. eine kleine Glasfeile, 4. ein Glasmesser, 5. eine Metallpinzette.

Man entnimmt das Bombenrohr, wischt es mit einem reinen Tuch außen ab, feilt einige Millimeter von der Spitze entfernt die Kapillare gut an, erfaßt dann dieses Stück mit der Metallpinzette, bricht es ab und legt es in die Reibschale. Nun wird abermals einige Millimeter von der Bruchstelle entfernt angefeilt und das abgebrochene Stück in die Reibschale gelegt. Dies setzt man fort, bis man zur trichterförmigen Erweiterung der Schmelzstelle kommt.

Nun nimmt man das Glasmesser, feilt das Bombenrohr unterhalb der Schmelzstelle kräftig an und bricht es ab. Das trichterförmige Stück wird zweimal mit Wasser vollgespritzt und dieses in die Schale abtropfen gelassen.

Anschließend wird die Wandung des Bombenrohres (unter ständigem Drehen) abgespritzt bis dieses zur Hälfte gefüllt ist, der Inhalt dann in die Schale geleert; nach Ablauf der Flüssigkeit wird die Mündung des Rohres innen und außen gut abgespritzt. Das Ausspülen des Bombenrohres wiederholt man zweimal.

Zum Schluß werden die in der Reibschale befindlichen Glasstücke mit etwas Wasser übergossen, dann mit dem Pistill zerdrückt und gut verrieben. Man spritzt den Pistill ab, läßt den Glassand absitzen und dekantiert das Wasser in die Glasschale. Anschließend wird noch einmal mit Wasser verrieben und dekantiert. Wenn etwas Glaspulver in die Glasschale kommt, so ist dies ohne Belang.

Die Glasschalen, welche höchstens bis etwas unter der Mitte mit Wasser gefüllt sein sollen[11], werden so tief in die Wasserbadringe gesetzt, daß die Ringe höher liegen als das Niveau der Flüssigkeit (Schutz gegen Hochsteigen und Überkriechen der Flüssigkeit).

Die Lösungen werden zur Trockene gedampft, der Rückstand mit 5 ccm 10%iger Essigsäure versetzt und abermals eingedampft. Sobald in der heißen Schale kein Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar ist, kann dieselbe zur Abkühlung weggestellt werden.

---

[11] Bei Anwendung von Spritzflaschen mit enger Ausflußspitze ist dies leicht zu erreichen.

Aufnahme des Rückstandes: Das Lösen des Salzrückstandes in 2 ccm Flüssigkeit in der Kälte richtet sich nach der zu erwartenden Menge Schwefel. Ist (bei einer Einwaage von rund 3 mg Substanz) ein niedriger Schwefelwert zu erwarten, so läßt man aus der Bürette 2 ccm n/50 Schwefelsäure in die Schale tropfen, spritzt die Ausflußspitze kurz ab und läßt den Rückstand lösen.

Ist ein mittlerer Schwefelwert (ungefähr 7—15%) zu erwarten, nimmt man nur 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser.

Bei hohen Schwefelwerten (über 15%) wird der Rückstand mit 2 ccm Wasser aufgenommen.

Das Auflösen geht innerhalb weniger Minuten vor sich; auf eventuell vorhandenen Glasstaub wird nicht geachtet.

Zur allgemeinen Orientierung sei folgendes erwähnt: 1 ccm n/50 Schwefelsäure entspricht 0,320 mg Schwefel. Der günstigste Bereich für Fällung, Filtration und Reinigung des Niederschlages liegt (in groben Grenzen) zwischen 1,5 und 4,5 ccm n/50 Schwefelsäure. Wird dieser Bereich wesentlich überschritten, so kann eine geringe Erhöhung der Analysenwerte eintreten, da es bei der großen Menge von Benzidinsulfat zu Zusammenballungen auf dem Filter kommt und dann die Reinigung mit Silbernitrat nicht mehr voll wirksam ist. Bei Mengen unter 1 ccm n/50 Schwefelsäure können die Werte etwas erniedrigt sein, da die Fällung nicht mit Sicherheit quantitativ ist. Die Größe dieser Abweichungen beträgt in beiden Fällen einige Zehntelprozente von den Normalwerten. Ist es völlig unbekannt, in welchem Bereich der Schwefelwert der Substanz zu erwarten ist, so wird man bei der ersten Bestimmung aus Sicherheitsgründen 1 ccm n/50 Schwefelsäure und 1 ccm Wasser vorliegen, die Kontrollbestimmung aber erst nach der ersten Aanalyse ansetzen.

Fällung: Zur Fällung des Sulfates läßt man aus einer Pipette 20 ccm Benzidinreagens zufließen, rührt mit einem kleinen Glasstabe kräftig um bis der Niederschlag erscheint und spritzt den Glasstab mit Benzidinsulfatwasser ab; nach 20 Minuten langem Stehen kann filtriert werden. Werden mehrere Bestimmungen nacheinander durchgeführt, so kann schon 15 Minuten nach der ersten Fällung die Fällung der folgenden Bestimmung durchgeführt werden.

Es empfiehlt sich unbedingt, das Benzidinreagens vorher zu filtrieren (nachträgliche Ausscheidung von Benzidinsulfatkriställchen) und sich von der Reinheit des Filtrates zu überzeugen. Dies muß nicht vor jeder einzelnen Bestimmung geschehen, ein Filtrat reicht für den ganzen Tag.

Herstellung des Filters: Während der Wartezeit nach der Fällung bereitet man das Filter vor. Zur Filtration dient, wie früher erwähnt, die automatische Filtervorrichtung vor Halogensilberniederschläge nach PREGL — Saugkolben, Filterröhrchen und Heberohr. Der Vakuumschlauch zur Saugpumpe wird mit einem Schraubenquetschhahn versehen.

Als Filterröhrchen kommen nur die neuen Filterröhrchen mit eingeschmolzener Glasfrittenplatte und vollkommen zylindrischer Form in Betracht. Ein Bäuschchen „Filtermasse in Flocken" in Haselnußgröße wird in einem Reagensglas mit destilliertem Wasser gut geschüttelt, dieses zum Sieden erhitzt, dann die Flocken mittels eines Glasstabes auf die Filterplatte gebracht. Man verteilt das Material gleichmäßig auf der Oberfläche der Platte, saugt dann kräftig an und stampft mit der scharfen Kante des Glasstabes die Filtermasse fest zusammen, so daß eine dichte Filterplatte von 3—4 mm Höhe entsteht. Sollte die Filterplatte zu schmal ausfallen, so gibt man weitere Filterflocken darauf und stampft sie fest. Besser ist es jedoch, wenn die ineinander verfilzten Flocken auf einmal zusammengepreßt werden.

Auf die Filterplatte gibt man einen Wattebausch in Haselnußgröße und drückt diesen mit dem Glasstabe sanft nieder. Der Wattebausch hat den Zweck, den Hauptteil des Niederschlages aufzufangen, um die Filterplatte vor Verstopfung zu schützen. Nun wird ein halbes Reagensglas siedend heißes Wasser durch das Filter gesaugt, dann einmal mit kaltem Wasser nachgewaschen und schließlich das Heberohr aufgesetzt. Das Filter ist damit zur Filtration bereit; die Herstellung des Filters bedarf weniger Minuten.

Ehe mit dem Absaugen des Niederschlages begonnen wird, drosselt man mit dem Schraubenquetschhahn den Luftdurchgang vollkommen ab und läßt das Vakuum in der Saugflasche durch das Filterrörchen mit Luft vollaufen. Dies ist sehr wesentlich, da es

strenge vermieden werden muß, daß durch plötzliches Ansaugen oder Abschalten Luftwirbel entstehen, die das Filter lockern. Anschließend wird die Strömungsgeschwindigkeit neu einreguliert. Zu diesem Zwecke nimmt man am einfachsten ein Schälchen mit Wasser, läßt das Heberohr eintauchen und öffnet nun langsam den Schraubenquetschhahn, bis regelmäßig ein bis zwei Tropfen pro Sekunde auf das Filter fallen. Das im Heberohr befindliche Wasser wird vor der Filtration abgesaugt.

Filtration: Zur Filtration setzen wir die Glasschale auf einen Stativring und stellen diesen so hoch, daß das Heberohr ungefähr 1 cm tief eintaucht; der am Boden liegende Niederschlag wird nicht aufgewirbelt. So wird zuerst der obere Teil der Flüssigkeit, dann durch Höherstellen der Schale der mittlere und schließlich der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht. Erst wenn die gesamte Flüssigkeit und die Hauptmenge der Fällung abfiltriert ist, wird das Stativ entfernt und die Schale in die Hand genommen.

Man spritzt zunächst die Wandung der Schale mit Benzidinsulfatwasser ab und saugt die Lösung fort. Anschließend wird die Wandung mit einem dünnen Strahl Alkohol abgespritzt, dann dieser weggesaugt und schließlich wieder mit Benzidinsulfatwasser nachgespült. In der Regel genügt dies, um die letzten Reste des Niederschlages quantitativ auf das Filter zu bringen. Es schadet jedoch nicht, wenn das abwechselnde Abspritzen mit Benzidinsulfatwasser und Alkohol noch einmal wiederholt wird. Sollte sich während des Absaugens des Niederschlages die Strömungsgeschwindigkeit verringern, so reguliert man mit dem Schraubenquetschhahn nach.

Das in der Schale eventuell vorhandene Glaspulver wird meistens mit dem Niederschlage abfiltriert; wenn etwas in der Schale zurück bleibt, oder im schrägliegenden Rohr des Hebers liegen bleibt, so kann man dies auf einfache Weise dadurch entfernen, daß man abwartet, bis alle Flüssigkeit aus dem Heberohr und Filterrohr abgesaugt ist und dann das Heberohr in die mit etwas Benzidinsulfatwasser gefüllte Schale taucht. Die Flüssigkeit strömt dann rasch zum Filter und nimmt den Glasstaub mit. Es sei jedoch hier ausdrücklich bemerkt, daß bisher noch nie ein Fehlresultat beob-

achtet wurde, wenn der Glassand nicht auf das Filter gebracht wurde.

Reinigung des Niederschlages: Nach beendeter Filtration entfernt man das Heberohr, spritzt zunächst das obere Ende kurz mit Benzidinsulfatwasser ab und füllt das Filterröhrchen mit der gleichen Waschflüssigkeit bis auf den Rand voll. Sobald dieses durchgesaugt ist, drosselt man mit dem Quetschhahn den Gasdurchgang völlig ab. Nun bereitet man sich einen kleinen Trichter (2 bis 3 cm Ø) mit Filter vor, füllt alkoholische Silbernitratlösung auf und läßt das klare Filtrat in das Filterröhrchen tropfen, bis die Lösung einige Millimeter über den Wattebausch geht. Nach 30 Sekunden langer Einwirkung öffnet man den Schraubenquetschhahn vollständig und saugt die Lösung ab. Anschließend wird das Filterröhrchen durch dreimaliges Auffüllen mit Benzidinsulfatwasser nachgewaschen.

Titration: Zur Titration verwendet man ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas oder Quarz, gibt ungefähr 20 ccm Wasser hinein, dazu etwas Methylrot (0,1 cm^3) und einige Kristalle Kaliumjodid. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, dann mit n/50 Säure bis zur Rotfärbung des Indikators versetzt, abermals einige Sekunden gekocht und dann mit n/50-Lauge auf kanariengelben Farbton titriert. Die scharfe Einstellung des Farbtones ist für das Ergebnis wesentlich. Um dies zu erreichen, läßt man aus der Bürette zunächst 0,02 bis 0,03 ccm n/50-Lauge zufließen, taucht die Ausflußspitze ein und schwenkt um. Das Zufügen darf nur so erfolgen, daß man auf die Skala der Bürette blickend[12] den Hahn vorsichtig öffnet und so die abfließende Menge genau mißt. Solange die Lösung noch rot bleibt, wird das Zufügen in dieser Weise fortgesetzt; ist die Rotfärbung verschwunden, setzt man nur mehr Mengen von 0,01 ccm (an der Skala der Bürette abgelesen) zu. Der Umschlag von Gelb auf den grünstichigen kanariengelben Ton erfolgt bei n/50-Lauge scharf mit 0,01 ccm.

---

[12] Die Beurteilung der zu entnehmenden Menge an der Ausflußspitze ist nicht empfehlenswert; bei Titrationen heißer Lösungen ist sie durch die ständige Kondenswasserbildung überhaupt unmöglich.

Zur Beurteilung des Farbtones stellt man das Titrationsgefäß vorteilhaft in eine rein weiße Schale (Reibschale). Bei künstlicher Beleuchtung ist der Gebrauch von Tageslichtlampen und völlige Abblendung anderer Lichtquellen unbedingt zu empfehlen.

Ist die Titrationslösung vorbereitet, zieht man das Filterröhrchen von der Saugflasche ab, bringt es mit der Mündung in den Titrationskolben (einige Zentimeter), spritzt den aufwärtsstehenden Schaft mit Wasser voll (dünner Strahl) und bläst hinein. Die Wassersäule stößt mit einem Schlag Filter, Niederschlag und Watte in den Kolben. Man überzeugt sich von der Reinheit des Röhrchens, spült eventuell noch einmal mit Wasser nach.

In der Regel geht das Abstoßen des Filters glatt vor sich. Sollte es Schwierigkeiten machen, so füllt man zum zweitenmal den Schaft mit Wasser und bläst hinein. Bleibt das Filter an der Mündung des Röhrchens stecken, was sehr selten ist, so sticht man es mit einem dünnen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasstab an und zieht es heraus.

Die Lösung wird nun auf offener, nicht zu starker Flamme unter ständigem Schütteln (Siedeverzug) bis zum Sieden erhitzt und solange gekocht, bis sich die Filterplatte zerteilt hat. Dann läßt man n/50-Lauge zufließen bis zum Umschlagpunkt und gibt noch ½ ccm überschüssige Lauge zu. Die alkalische Lösung wird abermals aufgekocht, bis auf den Filterfasern keine Rötung mehr zu sehen ist. Dies ist der Vorteil des Methylrot-Indikators, daß noch ungelöstes Benzidinsulfat durch die Rotfärbung der Oberfläche erkannt werden kann. Nun fügt man n/50 Säure zu bis zu einem deutlich roten Stich, spritzt die Kolbenwandung mit wenig Wasser ab und titriert mit n/50-Lauge, wie früher angegeben, genau auf 0,01 ccm, bis zum kanariengelben Ton. Die Ablesung der Bürette erfolgt eine Minute nach der Titration.

Berechnung: Vom Verbrauch der Lauge wird der Verbrauch an n/50-Schwefelsäure, sowie eventuell vorgelegte Schwefelsäure in Abzug gebracht. Zur Differenz addiert man 0,05 ccm als Korrektur für den Benzidinsulfatverlust in 2 ccm Lösungsmittel.

Log.% S = log. ccm n/50-Lauge + log. Faktor (= 50596) + (1 — log. Substanzeinwaage).

Bemerkungen zur Methodik: Bei der Anwendung der Benzidinmethode hatten wir einmal Schwierigkeiten, u. zw. dadurch, daß alle Titrationen zu niedere Werte ergaben. Die Ursache lag im Benzidinreagens; es war nicht vollkommen rein und zeigte einen eigenartigen erdfarbigen Stich. Um solchen Vorkommnissen vorzubeugen ist es ratsam, das frisch bereitete Benzidinreagens auf seine Wirksamkeit zu prüfen. Dies geschieht am einfachsten indem man 3 ccm n/50-Schwefelsäure mit dem Reagens fällt und (wie früher beschrieben) zur Titration bringt. Ist das Reagens in Ordnung, so müssen 2,93 bis 2,94 ccm n/50-Lauge verbraucht werden. Wird weniger gefunden, so ist das Reagens unbrauchbar.

Die reproduzierbare Genauigkeit ergibt im Durchschnitt der Analysen eine Fehlergrenze von ± 0,25%.

Analytische Belege.

In den nachstehend angeführten Analysen sind jene Analysen, bei welchen 1 ccm Schwefelsäure vorgelegt wurde, mit einem Sternchen und Analysen, bei welchen 2 ccm Schwefelsäure vorgelegt wurde, mit zwei Sternchen bezeichnet. Die Analysen Nr. 10, 11 und 12 wurden durchgeführt um zu prüfen, ob die Gegenwart von Halogen störend wirkt, was jedoch, wie die Resultate zeigen, nicht der Fall ist.

1. Sulfonal: $C_7H_{16}O_4S_2$; Theorie: 28,09% S.
   2,327 mg Subst. verbrauchen 2,04 ccm n/50-Lauge; gef.: 28,10% S
   4,967 mg Subst. verbrauchen 4,36 ccm n/50-Lauge; gef.: 28,14% S
2. Benzolsulfonsäureverbindung des Nitroresorcins: $C_{18}H_{13}O_8NS_2$: Theorie: 14,73% S.
   5,736 mg Subst. verbrauchen 2,60 ccm n/50-Lauge, gef.: 14,53% S
   2,813 mg Subst.* verbrauchen 1,31 ccm n/50-Lauge; gef.: 14,93% S
3. Methionin: $C_5H_{11}O_2NS$; Theorie: 21,47% S.
   (Präparat der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin, Oberschöneweide.)
   5,890 mg Subst. verbrauchen 3,98 ccm n/50-Lauge; gef.: 21,66% S
   3,471 mg Subst. verbrauchen 2,35 ccm n/50-Lauge; gef.: 21,70% S
4. Sulfanilsäure: $C_6H_7O_3NS$; Theorie: 18,52% S.
   4,169 mg Subst. verbrauchen 2,45 ccm n/50-Lauge; gef.: 18,80% S
   4,952 mg Subst. verbrauchen 2,88 ccm n/50-Lauge; gef.: 18,64% S
   4,318 mg Subst. verbrauchen 2,52 ccm n/50-Lauge; gef.: 18,71% S

5. Disulfid des o. methyl benzilmerkaptans: $C_{16}H_{18}S_2$; Theorie: 23,38% S.
   4,711 mg Subst. verbrauchen 3,47 ccm n/50 Lauge; gef.: 23,61% S
   3,236 mg Subst. verbrauchen 2,37 ccm n/50-Lauge; gef.: 23,48% S
6. Dibenzilsulfonmethan: $C_{15}H_{16}O_4S_2$; Theorie: 19,77% S.
   4,587 mg Subst. verbrauchen 2,85 ccm n/50-Lauge; gef.: 19,92% S
   1,862 mg Subst.* verbrauchen 1,17 ccm n/50-Lauge; gef.: 20,14% S
7. Diäthylsulfonmethan: $C_5H_{12}O_4S_2$; Theorie: 32,03% S.
   5,664 mg Subst. verbrauchen 5,68 ccm n/50-Lauge; gef.: 32,15% S
   3,577 mg Subst. verbrauchen 3,57 ccm n/50-Lauge; gef.: 32,00% S
8. Triacetonsulfon (synthetisch): $C_9H_{18}O_6S_3$; Theorie: 30,22% S.
   2,563 mg Subst. verbrauchen 2,41 ccm n/50-Lauge; gef.: 30,15% S
   3,146 mg Subst. verbrauchen 2,97 ccm n/50-Lauge; gef.: 30,27% S
   4,001 mg Subst. verbrauchen 3,77 ccm n/50-Lauge; gef.: 30,21% S
9. Casein (Hammersten).
   Gravimetrische Bestimmung: 87,856 mg Subst. gaben 4,057 mg $BaSO_4$ gefunden: 0,63% S.
   Maßanalytische Bestimmung:
   16,755 mg Subst.** verbrauchen 0,31 ccm n/50-Lauge; gef.: 0,59% S
   17,188 mg Subst.** verbrauchen 0,35 ccm n/50-Lauge: gef.: 0,65% S
10. p. Chlor-o. amidobenzolsulfonsäure: $C_6H_6O_3N\,Cl\,S$; Theorie: 15,44% S.
    2,876 mg Subst.* verbrauchen 1,39 ccm n/50-Lauge; gef.: 15,49% S
    3,760 mg Subst.* verbrauchen 1,82 ccm n/50-Lauge; gef.: 15,52% S
    5,720 mg Subst. verbrauchen 2,79 ccm n/50-Lauge; gef.: 15,64% S
11. Sulfanilsäure mit Zusatz von 16,083 mg Eosin; Theorie: 18,52% S.
    4,833 mg Subst. verbrauchen 2,79 ccm n/50-Lauge; gef.: 18,51% S
12. Sulfanilsäure * mit Zusatz von 16,165 mg Jodeosin; Theorie: 18,52% S.
    3,001 mg Subst. verbrauchen 1,74 ccm n/50-Lauge; gef.: 18,59% S

Die Präparate Nr. 5, 6, 7 und 8 stammten aus der Sammlung von Prof. E. Fromm.

Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse.

Von

H. Fritz.

Wien.

(Eingelangt am 15. Februar 1937.)

Die unter diesem Sammeltitel nun fortlaufend erscheinenden Mitteilungen halten sich an die in dieser Zeitschrift[1] gegebene Einteilung der bisher bekannten Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse. Die Hauptgruppen werden unter der gleichen, bisher gepflogenen römischen Bezifferung und Buchstabenbezeichnung angeführt; die Unterteilung der vier Hauptgruppen in einzelne Kapitel wird mittels arabischer Ziffern erfolgen.

I a. Elektro-Tüpfeln auf blanken Metallen.

In der anorganisch-qualitativen Analyse wird seit langem beim Nachweis gewisser Elemente von der Fällbarkeit elektrochemisch edlerer Metalle aus ihren Lösungen durch Einbringen elektrochemisch unedlerer Metalle Gebrauch gemacht. Über dieses Verfahren liegen, soweit es mikrochemisch durchgearbeitet ist, insbesondere für Quecksilber mehrere Arbeiten vor, worüber Cucuel[2] in einem Sammelreferat in dieser Zeitschrift eingehend berichtet hat. So konnte F. Emich[3] schon vor mehr als 20 Jahren noch 0,2 γ Quecksilber auf diese Weise mikrochemisch nachweisen.

Über die Vorteile, die das direkte Aufbringen von Mikrotröpfchen der zu untersuchenden Lösung auf das jeweils gewählte

[1] H. Fritz, Mikrochemie **19**, 16 (1935).

[2] Cucuel, Mikrochemie **13**, 321 (1933).

[3] F. Emich, Z. anal. Chem. **54**, 500 (1915).

blanke Metall bietet, wurde in dieser Zeitschrift [4] bereits ausführlich berichtet.

Bevor auf die Untersuchung der Trennungsmöglichkeiten einzelner Metalle bezw. Metallgruppen durch Elektrotüpfeln auf blanken Metallen eingegangen werden konnte, erschien es als unerläßliche Voraussetzung, den Verlauf der Ausfällung elektrochemisch edlerer Metalle aus ihren Lösungen an reinen Metalllösungen zu studieren und die Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration zu bestimmen. Im Zusammenhang damit mußte das Verhalten gelöster Elektrolyten (wie sie Metallösungen im Gange der normalen qualitativen Analyse zu begleiten pflegen) auf das blanke Metall, das als Träger der Tüpfelreaktion fungiert, geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Vorversuchsreihen durchgeführt.

1. Vorversuche mit Vergleichslösungen auf Kupferblech (Blindversuche).

Zum Tüpfeln wurde ein rechteckiges, vollkommen glattes und beiderseits auf Hochglanz poliertes Stück Kupferblech verwendet, das vor jedem Gebrauch zunächst mit Schlemmkreide nachpoliert und sodann durch wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser und Alkohol sorgfältigst gereinigt wurde. Zum Aufbringen der Mikrotröpfchen diente eine Mikropipette mit einem Fassungsraum von 0,1 ccm, die in 0,001 ccm geteilt war. Mit Hilfe dieser Mikropipette konnten Mikrotröpfchen von 0,005 ccm auf das Kupferblech aufgebracht werden. Bei jedem einzelnen Versuch wurden stets je sechs derartiger Mikrotröpfchen nebeneinander aufgesetzt, um das gleichartige Verhalten feststellen zu können und das Gebiet der unsicheren Reaktion zu meiden.

Bevor auf die Besprechung der einzelnen Versuchsreihen näher eingegangen wird, sei daran erinnert, daß bei der Fällung von Silber (oder anderen elektrochemisch edleren Metallen) auf Kupfer stets eine der Menge des ausgefällten Metalls äquivalente Menge Kupfer in Lösung geht, welches im aufgebrachten Mikrotröpfchen nachgewiesen werden kann. Je nach dem Metallgehalt der untersuchten Lösung wird der Kupfergehalt des Mikrotröpf-

[4] H. Fritz, Mikrochemie **19**, 6 (1935).

chens zwischen Mengen schwanken, die noch mit freiem Auge an der Färbung der Flüssigkeit — insbesondere beim Aufsaugen des Tröpfchens mit Filtrierpapier — oder nur durch besonders empfindliche mikrochemische Reaktionen nachweisbar sind. Es ist klar, daß Art, Reaktion und Konzentration der jeweils zum Tüpfeln auf blankem Kupfer verwendeten Metallösungen einen sehr erheblichen Einfluß nicht nur auf den Ablauf der Reaktion, sondern insbesondere auch auf das Trägermaterial Kupfer selbst ausüben.

Da zunächst das Verhalten reiner Silbersalzlösungen untersucht werden sollte, erstreckten sich die Vorversuche auf die Überprüfung der Einwirkung von Ammonchloridlösung ohne und mit Zusatz von Ammoniak, da diese chemischen Verbindungen im normalen Analysengang stets neben Silberchlorid vorhanden sind. Bei diesen Untersuchungen war es wichtig, mit möglichst verschieden konzentrierten Vergleichslösungen zu arbeiten, um die Einwirkung der genannten chemischen Verbindungen auf das Kupferblech klarzustellen. Über die Zusammensetzung der verwendeten Vergleichslösungen gibt Tabelle 1 Aufschluß. Daß ein chemischer Angriff auf das Kupfer durch die Vergleichslösungen erfolgen muß, war theoretisch zu erwarten. Denn Ammoniumchloridlösung reagiert infolge elektrolytischer Dissoziation gegen Lackmus sauer und auch ein Zusatz von Ammoniak bietet dagegen auf die Dauer keinen ausreichenden Schutz, da ja letzteres flüchtig ist. Dagegen waren aus den durchgeführten Versuchsreihen wichtige Aufschlüsse über das Maß des chemischen Angriffes zu erwarten. Bei diesen Versuchen wurde auch das Aussehen des an der Luft eingetrockneten Mikrotröpfchens beobachtet. Es wird im Folgenden als „Trockenbild" bezeichnet. Auch der Kristallisationsbeginn, der durch das Auftreten eines Häutchens auf dem Mikrotröpfchen charakterisiert ist, wurde zeitlich verfolgt und das Aussehen und die Färbung des Häutchens bei senkrechter und seitlicher Beobachtung festgestellt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erwiesen sich als sehr bemerkenswert, und zwar umso mehr, als sie von jenen an silberhaltigen Lösungen in mehreren Punkten erheblich abwichen. Darüber wird weiter unten noch ausführlich berichtet werden.

Tabelle 1.

Zusammensetzung und Verhalten der Vergleichslösungen für die Blindversuche.

Laufd Zahl	Prozentgehalt		Verhalten gegen Cu	Trockenbild	Hautbildung	Anmerkung
	NH_4Cl	NH_3				
1	10	—	starker Angriff	stark grüngefärbt	—	Cu matt. körnig
2	—	konz.	Angriff	Salzanflug, außen grauer Rand	—	Tropfen färbt Filtrierpapier blau
3	0,8	4	in den ersten 5′	Cu matt mit Farbanflug	nach 5 Min. beginnend	Tröpfchen trocknen rasch und vollständig
4	0,4	4	0 dann beg. Hautbildung	Cu matt mit vereinzelt. h′ blauen Flecken		
5	0,2	2	Keine Trübung	Cu matt mit zahlreichen h′blauen Falten	nach 10 Min. beginnend	
6	0,1	1		h′blaue Flecken mit Randring v. mattem Cu		
7	0,033	0,33		Mitte blank. Cu, außen schmaler Ring v. mattem Cu	auch nach 40 Min. keine	

Das „Trockenbild" der in Tabelle 1 enthaltenen Versuchsreihen zeigte weitgehende Abhängigkeit von der Konzentration der silberfreien Vergleichslösungen und anscheinend auch vom Dissoziationsgrad des Ammoniumchlorids. Besonders schön kommt im Trockenbild des Mikrotröpfchens die in der bereits zitierten Arbeit [1] erwähnte Randzone zum Ausdruck, vor allem beim Vergleich silberfreier und silberhaltiger Lösungen.

Die Versuchsergebnisse können hinsichtlich des Trockenbildes kurz etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Mit zunehmender Verdünnung ändert sich die Farbe des eingetrockneten Tröpfchens der silberfreien Vergleichslösungen, und zwar zeigt:

a) die am stärksten konzentrierte mit 0,4% Ammonchlorid und 4% Ammoniak einen kreisrunden Fleck matten Kupfers mit ganz vereinzelten Fältchen (1—2) von zart hellblauer Farbe, die gegen den Rand zu liegen;
b) eine verdünntere Lösung mit 0,2% Ammonchlorid und 2% Ammoniak: Fleck wie unter a), von zahlreicheren Fältchen von hellblauer Farbe, auch quer, durchzogen;
c) eine noch weiter verdünnte Lösung mit 0,1% Ammonchlorid und 1% Ammoniak: hellblau gefärbte Flecken mit mattem Kupferrand (ringförmig);
d) eine Lösung mit 0,033% Ammonchlorid und 0,33% Ammoniak: in der Mitte des Flecks blankes Kupfer, außen einen ziemlich breiten Ring matten Kupfers. Die Mattierung rührt von abgeschiedenem, festem Ammonchlorid her. Der Ring zeigt gegenüber der Farbe des Kupferblechs eine deutliche Farbänderung gegen Gelbrot, die bei einer bestimmten Winkelstellung des Kupferblechs gegen das auffallende Licht bei Betrachtung mit der Lupe besonders deutlich sichtbar wird.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß Konzentration und chemische Einwirkung der silberfreien Vergleichslösungen auf das Kupferblech in engem Zusammenhang stehen, so zwar, daß verhältnismäßig hochkonzentrierte Lösungen ebenso wie niedrig konzentrierte nur einen geringfügigen bezw. keinen sichtbaren Angriff auf das Kupferblech ausüben [vgl. a) und d)], dagegen solche mittlerer Konzentration eine im Trockenbild sogar mit freiem Auge erkennbare chemische Einwirkung unter Bildung von Cuprichlorid zeigen. Die Färbekraft der entstehenden Kupfersalze ist sehr intensiv. Die beiden Verbindungsformen, in denen das Kupfer hier vorliegen kann, sind Cuprichloridhydrat $CuCl_2 . 2\,H_2O$ bezw. Cupriammonchlorid Doppelsalz $Cu(NH_4)_2Cl_4 . 2\,H_2O$, da ja die Vergleichslösungen ammoniakalisch waren. Daß nicht die Konzentrationsextreme hoch bezw. niedrig, sondern die mittleren die stärkste chemische Angriffskraft aufweisen, dürfte damit zu erklären sein, daß bei hochkonzentrierten Lösungen das sehr frühzeitige Auftreten einer Kristallhaut am Mikrotröpfchen die Verdampfung des Ammoniaks verzögert und derart die basische Reaktion des Tröpfchens bis fast zum Austrocknen aufrecht erhält.

Aus den Feststellungen am Trockenbild ergibt sich für das Arbeiten mit silberhaltigen Lösungen, daß am zweckmäßigsten mit einem geringen Überschuß an Ammonsalzen zu arbeiten ist, während an Ammoniak eher mehr als zu wenig verwendet werden kann, wenn man das Trockenbild bei der Beurteilung des Silbergehaltes mit heranziehen will. Es wurde bereits erwähnt, daß bei der Fällung von Silber durch Kupfer eine äquivalente Menge Kupfer in Lösung geht. Demnach wäre aus der Kupfersalzfärbung im Trockenbild ein Rückschluß auf die Anwesenheit von Silber möglich, wenn sich die Begleitsalze gegen Kupfer neutral verhielten. Da diese Voraussetzung eines neutralen Verhaltens der Begleitsalze nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen annäherungsweise erfüllt ist, erscheint bei der Auswertung des Trockenbildes Vorsicht am Platze. Immerhin lieferten die Versuche Ergebnisse, welche die weitere Verfolgung des Ablaufes chemischer Reaktionen „im stehenden Tropfen" unter Heranziehung des Mikroskops und das Studium der Trockenbilder zum Zwecke ihrer mikrochemischen Auswertbarkeit interessant erscheinen lassen.

b) Die Kristallhautbildung am Mikrotröpfchen.

Tabelle 1 gibt einige Ergebnisse dieser Versuchsreihen wieder. Es wurde festgestellt, daß Vergleichslösungen verschiedener Konzentration verschieden rasche Hautbildung zeigen, und zwar bei den gewählten Konzentrationen frühestens nach fünf Minuten. Bei sehr verdünnten Lösungen konnte auch nach 40 Minuten keine Hautbildung beobachtet werden. Die Kristallhaut zeigte keine Eigenfarbe, sondern lediglich einen rötlichen Schein, herrührend von dem vom Kupferblech reflektierten Licht. Die Tröpfchen trocknen auch bei hohen Konzentrationen verhältnismäßig rasch und vollständig ein.

2. Das Verhalten silberhaltiger Lösungen beim Tüpfeln auf Kupferblech.

Zu diesen Versuchen wurde eine Reihe von ammoniakalischen Silberlösungen mit fallendem Silbergehalt jeweils frisch zubereitet und sogleich zur Untersuchung verwendet, da diese Lösungen bekanntlich lichtempfindlich und nicht haltbar sind. Tabelle 2 gibt

über den Silbergehalt der verwendeten Lösungen und über ihr Verhalten gegen Kupferblech Aufschluß.

Tabelle 2.

Zusammensetzung und Verhalten silberhaltiger Lösungen.

Laufd. Zahl	Prozentgehalt Silber	Prozentgehalt		1 Mikrotropfen von 0,005 ccm enthält γ Silber	Ausfall der Reaktion
		NH_4Cl	NH_3		
8	0,04	—	—	2	Silberabscheidung am Kupferblech
9	0,026	0,8	4	1,3	sofort starke Trübung
10	0,02	0,6	3	1,0	sofort starke Trübung
11	0,013	0,4	2	0,65	sofort deutl. Trübung
12	0,01	0,3	1,5	0,5	sofort schwache Trübung
13	0,0088	0,26	1,3	0,44	bald schwache Trübung
14	0,008	0,24	1,2	0,4	bald schwache Trübung
15	0,004	2,12	3,7	0,2	nach 15 Sek. beg. schwache Trübung nach 1 Min. deutl.
16	0,002	1,06	1,85	0,1	nach 30 Sek. sehr schwache Trübung
17	0,001	0,03	0,15	0,05	negativ
18	0,0013	0,04	0,2	0,065	negativ
19	0,01	0,033	0,33	0,5	nach 1 Min. beg. schwache Trübung
20	0,004	0,0165	0,165	0,2	nach 2 Min. beg. schwache Trübung
21	0,002	0,008	0,08	0,1	negativ

Anmerkung: Vers. Nr. 8: Reine Silbernitratlösung. Reaktionsverlauf ziemlich träge. Vers. Nr. 15 u. 16: Lösungen nach 24 Stunden verwendet. Verschiedenheit in der Grundfarbe des Trockenbildes (vgl. S. 54) beachtenswert!

Zu den Versuchsergebnissen in Tabelle 2 ist zusammenfassend zu bemerken:

Die Anwesenheit von Silber in den untersuchten Lösungen ist

bis zu einem Gehalt von 0,2 γ Silber im Mikrotröpfchen von 0,005 ccm durch das Auftreten einer Trübung charakterisiert, die spätestens nach 1 bis 2 Minuten deutlich wahrnehmbar ist. Zur Beobachtung wurde kein Mikroskop verwendet; es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung eines solchen die Empfindlichkeit des Silber-Nachweises durch Elektrotüpfeln auf Kupferblech noch etwas gesteigert werden könnte, insbesondere wenn man mit einem seitlich in das Mikrotröpfchen einfallenden Lichtstrahl arbeiten würde.

Trockenbild, Kristallhautfärbung und Austrocknungszeit der silberhaltigen Mikrotröpfchen wichen mehrfach in charakteristischer Weise von dem Verhalten der Vergleichslösungen (Blindversuche) ab. Auch in silberhaltigen Lösungen besteht ein merkbarer Einfluß der Konzentration der Begleitsubstanzen auf den Ablauf der Reaktion im stehenden Tropfen. So erscheint beispielsweise die Kristallhaut noch bei einem Prozentgehalt von 0,002 Silber (entsprechend 0,1 γ Silber im Mikrotröpfchen von 0,005 ccm) im reflektierten Licht bläulich gefärbt. Die silberhaltigen Mikrotröpfchen sind bei dieser starken Verdünnung nach 2 Stunden noch nicht vollständig ausgetrocknet. Das bei der Ausfällung gebildete Silberhäutchen wirkt anscheinend verdunstungshindernd, gewissermaßen als Schutzhaut gegen Austrocknung des Mikrotröpfchens. Bemerkenswert ist das entgegengesetzte Verhalten silberfreier Lösungen, durch welches erwiesen erscheint, daß der reinen Ammonchlorid-Kristallhaut keine nennenswerte verdunstungshindernde Wirkung für Wasser zukommt. Bei einer Verdünnung auf 0,001% Silber entsprechend 0,05 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 ccm ist keine Hautbildung mehr feststellbar, dagegen erscheint der Randring des Tröpfchens scharf sichtbar und dunkelbraun gefärbt.

Das Trockenbild der im folgenden angeführten Versuche zeigte nachstehendes Aussehen:

Vers.-Nr. 14: Stark bräunlich-gelb gefärbte Flecken mit Anlauffarben, Tropfen nach 15 Stunden noch nicht eingetrocknet! Nach 20 Stunden drei Tropfen eingetrocknet, Farbe durchgehend hellblau, kein Mattkupferrand, das eingetrocknete Häutchen liegt direkt am Rande des Tropfens an. Lösung nach 24 Stunden verwendet!

Vers.-Nr. 16: Bräunlich-gelbe Flecken mit bläulich-weißen Fältchen. Lösung nach 24 Stunden verwendet!

Vers.-Nr. 19: Nach 30 Minuten beginnende Hautbildung. Trockenbild: innen mattes Kupfer, außen unregelmäßig breiter hellblauer Kreisring.

Vers.-Nr. 20: Nach 45 Minuten noch keine Hautbildung, nach 1 Stunde alle 6 Tropfen eingetrocknet. Trockenbild: innen blankes Kupfer, außen scharfer weißer Ring mit deutlich bläulichem Schein.

Vers.-Nr. 21: Auch nach 30 Minuten keine Änderung merkbar, nach 1 Stunde 1 Tropfen eingetrocknet. Trockenbild: ganze Fläche leicht matt, blankes Kupfer in der Mitte durchscheinend, außen weißlicher Ring o h n e bläulichen Schimmer, bei bestimmter Winkellage des Kupferblechs zum auffallenden Licht haarfeiner schwarzer Randring wahrnehmbar.

Da auch die bei Vers.-Nr. 19 und 20 mit freiem Auge als hellblau gefärbt erkennbaren Randringe bei gleicher Beobachtungsweise tiefschwarze Farbe zeigen, ist zu vermuten, daß auch der haarfeine Randring in Vers.-Nr. 21, der keinen positiven Ausfall der Silberreaktion durch Trübung zeigte, von Cuprichloridhydrat bezw. Cupriammonchloridhydrat herrührt, welches sich in der bereits früher [1] als wichtig erkannten Randzone — vermutlich infolge Einwirkung der Oberflächenspannung — anreichert.

Wenn diese Vermutung zutrifft, dann müßten sich die Reaktionen im stehenden Tropfen, auch wenn das Trägermaterial selbst nicht in die Reaktion eingreift, wie es beim Elektrotüpfeln auf blanken Metallen der Fall ist, mikrochemisch auswerten lassen, besonders durch Heranziehung des Trockenbildes. Da die bisher auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen noch kein sicheres Urteil ermöglichen, soll darüber erst zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Das Ergebnis der durchgeführten Versuche kann abschließend dahingehend zusammengefaßt werden, daß in reinen Silberlösungen, die nur Ammoniumchlorid und Ammoniak als Begleiter enthalten, ein sicherer Silbernachweis durch Tüpfeln auf blankem Kupferblech bis zu einem Silbergehalt von 0,2 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 ccm möglich ist. Bei darunter liegenden Silbergehalten

der untersuchten Lösungen befinden wir uns bereits im Gebiete der unsicheren Reaktion, da die festgestellten Abweichungen in Trokkenbild, Hautfärbung und Austrocknungszeit noch weiterer Prüfung bedürfen, zu welcher die im Gange befindlichen Versuche über das Verhalten von Quecksilber, Gold und Platinmetallen beim Elektrotüpfeln auf Kupferblech Gelegenheit bieten werden.

Mikrochemische Unterscheidung von Alkaloiden auf Grund der Schmelztemperaturen ihrer Pikrate, Pikrolonate und Styphnate.

Von

Ludwig Kofler und Fritz August Müller.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 27. Februar 1937.)

Zur Entscheidung der Frage, ob in einem Untersuchungsmaterial ein bestimmtes Alkaloid vorhanden ist oder nicht, stehen für die meisten Fälle geeignete Spezialreaktionen zur Verfügung. Schwieriger ist die Untersuchung, wenn zwar das Vorhandensein irgendeines Alkaloides festgestellt ist, aber keine Anhaltspunkte für die Natur des betreffenden Alkaloides vorliegen. Für solche Fälle werden bekanntlich häufig Farbenreaktionen benützt und aus der Art der Färbung Schlüsse auf die Natur des gesuchten Alkaloides gezogen. Die chemischen, pharmazeutischen und toxikologischen Handbücher bringen Tabellen dieser Farbenreaktionen, die das Auffinden der Alkaloide erleichtern. Bisweilen führt dieser Weg zum Ziele, nicht selten aber läßt er im Stich.

Eine andere Möglichkeit ist die Herstellung von Kristallen, sei es durch Mikrosublimation, Auskristallisieren oder Fällen aus Lösungen. Man trachtet, aus der Form und dem Aussehen der Fällungen Anhaltspunkte für die Natur des Alkaloides zu bekommen. Amorphe Fällungen sind in der Regel unbrauchbar, weil sie keine Unterscheidung ermöglichen. Kristallisierte Fällungen werden immer wieder als „charakteristisch" für bestimmte Alkaloide beschrieben, gezeichnet und photographiert. So stellte vor kurzem

Amelink[1] ein „Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden" auf, das sich im wesentlichen auf das Aussehen der mit mehreren Reagenzien erhaltenen Fällungen stützt. Allein schon die vergleichende Betrachtung der im Schrifttum veröffentlichten Bilder und Beschreibungen verrät, wie wenig kennzeichnend derartige Kristalle oft sind und die Nachprüfung ergibt, daß die Fällungen sogar bei ein und derselben Herstellungsart oft recht verschieden ausfallen. Als Beispiel dafür bringen wir Photographien von drei Präparaten von Hydrastininpikrat, die alle in genau gleicher Weise nach der später zu besprechenden Arbeitsweise gewonnen wurden (Abb. 1—3).

Bei diesen Fällungen und den Abbildungen und Beschreibungen im Schrifttum handelt es sich häufig nicht um gut ausgebildete Einzelkristalle, sondern um Bilder von Kristallaggregaten oder Kristallskeletten. Diese Ausbildungsformen sind aber nur zum geringen Teil durch spezifische Eigenschaften der einzelnen Substanzen bedingt, sondern vielmehr häufig nur der Ausdruck eines bestimmten Kristallisationsganges unter gewissen Wachstumsverhältnissen, die der Untersucher nicht ganz in der Hand hat. Die Mannigfaltigkeit dieser Ausbildungsformen ist nicht anders zu werten, als die Vielseitigkeit der Eisblumen an Fensterscheiben bei scheinbar gleichen äußeren Bedingungen der Kristallisation. Wir wollen dem Aussehen von Kristallfällungen keineswegs jeden diagnostischen Wert absprechen, aber doch auf die häufige Überschätzung dieses Hilfsmittels hinweisen. Zuverlässigere Anhaltspunkte zur Unterscheidung dieser Kristalle bietet die kristalloptische Untersuchung, die aber gerade bei Kristallaggregaten nicht leicht ist und eine entsprechende Vorbildung verlangt.

Wir haben nun versucht, die auf dem Objektträger erzeugten Alkaloidfällungen durch ihre Mikroschmelzpunkte zu unterscheiden. Dies bietet unter anderem den großen Vorteil, daß nicht nur kristallinische Fällungen, sondern auch amorphe Niederschläge für die Unterscheidung herangezogen werden können. Wir suchten nach Fällungsreagenzien, die mit möglichst vielen Alkaloiden schmelzbare Niederschläge geben und konnten uns dabei auf Erfahrungen stützen, die Dr. P. Topka im Institute in einer

[1] F. Amelink, Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden, Amsterdam 1934.

Dissertation gesammelt hatte. Als brauchbar erwiesen sich Pikrinsäure, Pikrolonsäure und Styphninsäure.

Die verwendeten Reagenzien.

Pikrinsäure und Styphninsäure wurden in gesättigter wässeriger Lösung, und Pikrolonsäure in Form einer gesättigten Lösung in 20%igem Alkohol benützt.

Aus der Literatur ist es bekannt, daß Pikrinsäure und Styphninsäure mit einzelnen Alkaloiden besser in alkoholischer oder alkoholischer glycerinhaltiger (Jonesco-Matiu und Iliesco[2]) als in wässeriger Lösung reagieren, oder daß es in Einzelfällen vorteilhafter ist, diese Reagenzien in festem Zustand der Alkaloidlösung zuzusetzen. Da es uns aber vor allem auf die Angabe eines Arbeitsganges ankommt, der zur Ermittlung eines unbekannten Alkaloides dienen soll, muß eine Arbeitsweise eingehalten werden, die für möglichst viele Fälle anwendbar ist, deshalb benützen wir ganz allgemein die oben angegebenen Lösungen. Im besonderen Teil weisen wir in einzelnen Fällen darauf hin, wenn bei einem bestimmten Alkaloid Pikrinsäure anstatt in Wasser besser in 50%igem Alkohol gelöst zu verwenden ist. Wenn der Untersucher auf Grund des zu besprechenden Arbeitsganges auf irgendein Alkaloid stößt, das Ergebnis aber nicht sicher erscheint, empfiehlt es sich, die unter dem betreffenden Alkaloid angegebene, von der allgemeinen abweichende Arbeitsmethode zu versuchen.

Bei Verwendung von Pikrolonsäure wurden wir zu Beginn unserer Untersuchung einige Male durch ein eigenartiges Verhalten dieser Substanz irregeführt. Aus Lösungen von Pikrolonsäure in Wasser oder in 20%igem Alkohol kristallisieren auf dem Objektträger neben Pikrolonsäure noch andere Kristalle aus, die sich von der Pikrolonsäure durch einen wesentlich höheren Schmelzpunkt und durch geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheiden. Diese Kristalle sind körnig, gut entwickelt, mit scharfen Kanten und klaren Flächen, ihre Farbe ist intensiv gelb, sie werden bei ungefähr 80° trübe und wandeln sich über 200° in braungefärbte Tropfen um. Wir haben über diese Beobachtung

[2] Al. Jonesco-Matiu und E. Iliesco, Journ. de Pharm. et de Chemie **23**, 117 (1936).

vor kurzem berichtet[3]. Wenn man von dieser bisher noch nicht erklärten Eigenschaft der Pikrolonsäure nichts weiß, besteht beim Alkaloidnachweis die Gefahr von Irrtümern. Kennt man hingegen diese Kristalle, so lassen sie sich leicht von Alkaloidniederschlägen unterscheiden.

Herstellung der Präparate.

Man versetzt auf einem Objektträger 1 bis 3 Tropfen wässerige Alkaloidsalzlösung mit 1 bis 3 Tropfen Reagenzlösung, läßt kurze Zeit stehen und betrachtet, ohne ein Deckglas aufzulegen, die Präparate unter dem Mikroskop. Es bestehen folgende Möglichkeiten: 1. Es ist ein kristallisierter Niederschlag entstanden, 2. es ist ein amorpher Niederschlag entstanden, 3. es ist ein zur weiteren Bearbeitung ungeeigneter Niederschlag entstanden, 4. es ist überhaupt nichts ausgefallen.

1. Im Falle eines kristallisierten Niederschlages kann sofort mit dem Auswaschen des Präparates begonnen werden.

2. Ist ein amorpher Niederschlag entstanden, so versucht man ihn zur Kristallisation zu bringen durch:

a) Ritzen mit einem Glasstab,
b) gelindes Erwärmen,
c) stärkeres Erwärmen, so daß der Niederschlag in Lösung geht, und darauffolgendes Ritzen mit dem Glasstab und Stehenlassen in einer feuchten Kammer.
d) Zusatz eines Tropfens 70%igen Alkohols.

Tritt weder durch eine dieser Einwirkungen, noch durch etwa 24stündiges Stehen in einer feuchten Kammer eine Kristallisation ein, so wird der amorphe Niederschlag in der unten angegebenen Weise ausgewaschen.

3. Als zur weiteren Bearbeitung ungeeignet ist ein Niederschlag anzusehen, der nur als Trübung oder in Form öliger Tröpfchen auftritt. Es muß jedoch, bevor man den Niederschlag als unbrauchbar bezeichnet, nach den unter 2. angegebenen Methoden versucht werden, eine Kristallisation oder einen kompakteren amorphen Niederschlag zu erhalten.

4. Tritt nach Zusatz des Reagens überhaupt keine Fällung ein,

[3] L. Kofler und F. A. Müller, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 1936.

so versucht man durch die unter Punkt 2 angegebenen Hilfsmittel: Ritzen, gelindes Erwärmen usw. einen Niederschlag zu erhalten. Führt dies nicht zum Ziel, so kann man noch versuchen, durch längeres Stehenlassen in der feuchten Kammer (1—2 Tage) einen Niederschlag zu erhalten. Erst wenn dies alles vergeblich ist, wird angegeben, daß keine Fällung entstanden ist.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit 1%igen wässerigen Lösungen der Alkaloidsalze ausgeführt. Nur beim Atropin, Physostigmin, Theobromin und Yohimbin waren die Lösungen 0,5%ig. Die als freie Basen zur Verfügung stehenden Alkaloide wurden durch Zusatz der eben notwendigen Menge Salzsäure in Lösung gebracht.

Auswaschen der Präparate.

Der auf eine der genannten Arten erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, um ihn von überschüssigem Reagens zu befreien. Man bringt an den Rand des Reagenztropfens ein kleines Dreieck aus Filtrierpapier von etwa 5 mm Seitenlänge, auf welches man eine am unteren Ende plangeschliffene Pipette aufsetzt und vorsichtig absaugt. Zuerst wird alle überschüssige Reagenzflüssigkeit entfernt, dann tropft man 2—3 Tropfen 20%igen Alkohol als Waschflüssigkeit auf das Filtrierpapierstückchen, um dabei die angesaugten Niederschlagsteile möglichst davon loszuspülen. Nun läßt man 3—4 Minuten stehen, rührt dazwischen mit einem Glasstab durch, um den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit gut zu durchmengen und saugt in der oben angegebenen Weise ab. Dies wiederholt man etwa 4—5mal.

Über die Menge der anzuwendenden Waschflüssigkeit kann keine allgemein bindende Vorschrift gegeben werden. Bei manchen Fällungen ist durch die verhältnismäßig leichte Löslichkeit dem Auswaschen eine Grenze gesetzt. Schön kristallisierte Niederschläge erfordern kein allzuweitgehendes Auswaschen. Fällungen, die aus einem Geflecht dünner Nadeln bestehen, sowie große Sphärokristalle müssen vor dem eigentlichen Auswaschen mit einem Glasstab verrieben werden. Niederschläge, die fest am Objektträger haften, sind vor dem Auswaschen abzukratzen.

Manche Niederschläge gehen schon nach 2-3maligem Wechsel der Waschflüssigkeit und dazwischenliegendem längerem Stehen-

lassen (von insgesamt etwa 20 Minuten) in Lösung. Derartige Fällungen sind im folgenden und insbesondere in den am Schluß der Arbeit befindlichen Listen als „löslich beim Waschen" angegeben.

Fällungen, die wenig löslich sind, können zur weiteren Reinigung auf dem Objektträger umkristallisiert werden. Man setzt nach dem Absaugen der überschüssigen Reagenzflüssigkeit einige Tropfen 20%igen Alkohol zu und erwärmt bis zur Lösung der Kristalle. Dann läßt man erkalten und auskristallisieren und saugt die Mutterlauge ab. Nun wäscht man in der oben angegebenen Weise weiter aus.

Die gewaschenen Präparate werden nun getrocknet, indem man sie entweder an der Luft stehen läßt oder einem warmen Luftstrom aussetzt. Sind größere Teile der Fällung an dem beim Auswaschen verwendeten Filtrierpapierdreieck hängen geblieben, so tropft man, ehe man an das Trocknen geht, noch einen oder zwei Tropfen Waschflüssigkeit auf, um diese Teile abzuspülen. Das Dreieck wird dann entfernt.

Bevor das Präparat völlig trocken ist, kann man durch Auflegen und Wiederabheben eines zweiten Objektträgers oder eines Deckglases den Niederschlag teilen, um nach dem Trocknen schon Material für eine orientierende Schmelzpunktbestimmung zu haben.

Mikroschmelzpunktbestimmung.

Das trockene Präparat wird mit einem Deckglas bedeckt und der Mikroschmelzpunktbestimmung unterworfen, wozu der vom Universitätsmechaniker SCHENACH, Innsbruck, nach den Angaben KOFLERS hergestellte Apparat benützt wurde. Bezüglich der Durchführung der Mikroschmelzpunktbestimmung muß auf das einschlägige Schrifttum[4] verwiesen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die hier behandelten Fällungen der Alkaloide durch Nitrokörper unter Zersetzung schmelzen. Daher ist die Höhe des Schmelzpunktes oder besser ausgedrückt, die Schmelztemperatur, vom Erhitzungstempo abhängig. Bei der Bestimmung der im folgenden angegebenen Schmelztemperaturen wurde der Widerstand des Heiztisches so eingestellt, daß die Temperatur zuerst rasch

[4] L. und A. KOFLER, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, Verlag E. Haim & Co., Wien und Leipzig 1936.

und dann im Bereiche des Schmelzpunktes um ungefähr 4° pro Minute ansteigt. Es muß dies beachtet werden, wenn man reproduzierbare und vergleichbare Werte erhalten will.

Sollte der Niederschlag sehr dichte Partien enthalten, wie dies bei amorphen Fällungen häufig zutrifft, so müssen diese durch Verschieben des Deckglases unter leichtem Druck zerteilt werden.

Bei manchen amorphen Präparaten findet man nach dem Auswaschen und Trocknen glasige, gelbe Ränder, die anscheinend durch Auflösen und Wiedereintrocknen von Niederschlagsteilen und Resten des Reagens entstehen. Diese Ränder eignen sich nicht zur Bestimmung des Schmelzpunktes, sie schmelzen wesentlich tiefer als der eigentliche Niederschlag. Bei einiger Übung ist es leicht möglich, auch wenn nur wenig Masse nach dem Auswaschen zurückgeblieben ist, die dunkler gefärbten Teile des eigentlichen Niederschlages von den erwähnten glasigen Rändern zu unterscheiden.

Sublimierbare Fällungen.

In den Veröffentlichungen über die Mikroschmelzpunktbestimmung [4] wird das Verhalten jener Substanzen ausführlich behandelt, die schon vor dem Schmelzen sublimieren. Die auf dem Objektträger liegende Substanz sublimiert ganz oder teilweise an die Unterseite des Deckglases und erscheint dort in Form von Kristallen oder Tröpfchen. Dieses Verhalten beobachtet man auch bei manchen Alkaloidniederschlägen. Wenn sich diese Erscheinung in störender Weise geltend macht, empfiehlt es sich, den Objektträger, an dem die Fällung haftet, nicht wie sonst üblich, mit einem Deckglas zu bedecken, sondern diesen Objektträger mit der Fällung nach unten auf einen anderen Objektträger aufzulegen.

Die leichte Sublimierbarkeit läßt sich bei manchen dieser Niederschläge zur weiteren Reinigung heranziehen. Wir sublimierten in der Regel bei vermindertem Druck (12 mm Hg) und 5 mm Sublimationsabstand.

Beurteilung der Schmelztemperaturen und Listen.

Die Alkaloidpikrate, -pikrolonate und -styphnate zeigen nur in wenigen Fällen einen scharfen Schmelzpunkt, auch dann, wenn

sie gut kristallisiert sind. Statt genauer Schmelz p u n k t e können daher, wie erwähnt, häufig nur Schmelz- oder Zersetzungs t e m p e r a t u r e n angegeben werden. Dies liegt nicht an der M i k r o methode, sondern zeigt sich auch beim Arbeiten mit größeren Mengen und bei der üblichen Makroschmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen. Damit im Zusammenhang stehen offenbar die vielfach zu beobachtenden, aber wenig beachteten großen Abweichungen der Literaturangaben über Alkaloidpikrate, -pikrolonate und -styphnate. Beispielsweise geben WARREN u. WEISS[5] für Morphinpikrolonat einen Schmelzpunkt von 186,5° an, MATTHES und RAMMSTEDT[6] 200—210°. Für Papaverinpikrat findet man im Schrifttum Schmelzpunkte von 154° (JONESCO-MATIU und ILIESCO[2]), 179° (STEINER[7]), 179 und 205° (KEMPF-KUTTER[8]). Das Brucinpikrolonat schmilzt nach MATTHES u. RAMMSTEDT[6] bei 277°, nach WARREN u. WEISS[5] bei 256°. Ähnliche Abweichungen finden sich in der Literatur für das Atropinpikrat und viele andere Alkaloidfällungen.

Außer der Zersetzlichkeit dieser Substanzen ist bisweilen wohl noch ein anderer Grund an den vielfachen Abweichungen der Schmelzpunkte schuld. Es fallen offenbar unter verschiedenen Arbeitsbedingungen und sogar dann, wenn man sich bemüht, dieselben Bedingungen einzuhalten, nicht immer Niederschläge der gleichen Zusammensetzung aus. Dies dürfte einer der Gründe für die Widersprüche im Schrifttum und für unsere Beobachtung sein, daß wir bei ein und demselben Alkaloidpikrat usw. bisweilen zwei verschiedene Zersetzungstemperaturen wahrnehmen konnten, die weit voneinander entfernt liegen.

In den meisten Fällen jedoch schwanken die Zersetzungstemperaturen um einen Mittelwert. Wir haben aber mit Absicht nicht das Mittel aus den in zahlreichen Versuchen beobachteten Zersetzungstemperaturen angegeben, sondern die obere und untere Grenze. Wenn es daher im besonderen Teil der Arbeit und dann

---

[5] W. H. WARREN und R. S. WEISS, Journ. of Biol. Chem. **3**, 327, zit. nach C. Zentralbl. 1907, II, 1345.

[6] H. MATTHES und O. RAMMSTEDT, Arch. Pharmaz. **245**, 117 (1907).

[7] M. STEINER in Handbuch d. Pflanzenanalyse, hrsgg. v. G. KLEIN, IV/2, III, S. 1628.

[8] R. KEMPF u. F. KUTTER, Schmelzpunktstabellen, Braunschweig 1928.

in den später zu besprechenden Listen bei einem Alkaloidpikrat beispielsweise heißt: „schmilzt zwischen 165—177°“, so ist damit nicht gemeint, daß das Schmelzen oder die Zersetzung sich über diesen ganzen Temperaturbereich hinzieht, sondern diese Angabe soll besagen, daß wir im Laufe vieler Beobachtungen Zersetzungstemperaturen sahen, die in diesem Bereiche liegen.

Der Bereich der angegebenen Schmelztemperaturen mußte auch deswegen erweitert werden, weil das Auswaschen infolge einer gewissen Löslichkeit mancher Niederschläge nicht immer gleich sorgfältig durchgeführt werden kann.

Alle diese Gründe wirken zusammen, daß wir hier nicht von Schmelz- oder Zersetzungs p u n k t e n sprechen können, sondern bei den einzelnen Fällungen ein mehr oder weniger breites Temperaturintervall als Zersetzungstemperatur angeben müssen.

Wenn auch durch diese Tatsache der praktische Wert unserer Untersuchungen zweifellos eine Einschränkung erleidet, so sahen wir doch bei den zahlreichen Proben, die wir und andere Angehörige des Institutes durchführten, immer wieder, daß der von uns auf Grund dieser Zersetzungstemperaturen aufgestellte Arbeitsgang in den meisten Fällen zum Ziele führte.

Die Zersetzungstemperaturen dienen uns vor allem als Arbeitsgang, der uns in den meisten Fällen systematisch und ohne planloses Herumprobieren auf ein einziges oder eine eng beschränkte Zahl von Alkaloiden hinleitet. Dazu dienen die Listen der Schmelztemperaturen am Schlusse der Arbeit.

B e m e r k u n g e n z u m b e s o n d e r e n T e i l.

Erleichtert und gesichert wird die Diagnose durch die ausführlicheren Angaben über jeden der drei Alkaloidniederschläge im besonderen Teil. Durch die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop erfährt man nicht nur die Zersetzungstemperatur der Alkaloidniederschläge, sondern in vielen Fällen noch mancherlei andere, mehr oder weniger kennzeichnende und für die Diagnose verwertbare Eigenschaften. Manche Kristallniederschläge werden z. B. in einem bestimmten Temperaturbereich trübe oder lagern sich um, andere sublimieren oberhalb einer gewissen Temperatur. Das Cotarnin läßt sich am eigenartigen Verhalten seines Styphnates beim Erhitzen erkennen.

Wenn wir auch der Form und dem Aussehen der Fällungen keinen ausschlaggebenden Wert zusprechen, so verwerten wir doch auch diese Eigenschaften nach Möglichkeit zur Unterstützung der Diagnose und haben sie deshalb im besonderen Teil beschrieben. Vor allem ist darauf zu achten, ob der Niederschlag amorph oder kristallisiert ist. Allerdings muß gleich hier die Einschränkung gemacht werden, daß manche Fällungen auch bei einheitlicher Arbeitsweise bisweilen sowohl amorph als auch kristallisiert auftreten, so daß dann der diagnostische Wert des Aussehens gering ist. Wirklich kennzeichnende, stets in gleicher Ausbildung auftretende Kristalle, die das Alkaloid ohne weiteres erkennen lassen, sahen wir nur bei verhältnismäßig wenigen Fällungen. Zwei besonders schöne Beispiele, nämlich das Kodeinpikrat und Narceinstyphnat, geben wir in Photographien wieder (Abb. 4 u. 5). Beim Narceinstyphnat ist dieser Umstand deshalb besonders wertvoll, weil dieses Alkaloid eines von jenen ist, die wir wegen schlecht reproduzierbarer Schmelztemperaturen nicht in die unten zu besprechende Liste aufnehmen konnten.

Die allgemeine Arbeitsweise, auf die sich die Angaben des besonderen Teiles und die Schmelztemperaturen beziehen, haben wir oben angegeben. Im besonderen Teil finden sich bei den Alkaloiden u. a. auch Angaben über irgendwelche vorteilhafte Abweichungen vom allgemeinen Arbeitsgang, beispielsweise darüber, wie sich in einem Einzelfall besser eine Fällung oder eine Kristallbildung erzielen läßt.

Handhabung der Liste der Schmelztemperaturen.

In den Listen am Schluß der Arbeit sind die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt, und zwar ist für jedes der drei Reagenzien zuerst angegeben, ob eine Fällung entsteht, ob sie brauchbar oder nicht brauchbar ist, ob sie aus öligen Tröpfchen besteht oder beim Auswaschen löslich ist. Bei der Mehrzahl der Alkaloide wurde mit den drei Reagenzien ein für die Schmelztemperaturbestimmung brauchbarer Niederschlag erhalten. Die Schmelztemperaturen dieser Niederschläge sind nun aufsteigend geordnet. Infolge der Breite der angegebenen Schmelztemperaturen finden naturgemäß, namentlich in den mittleren Bereichen, zahlreiche Überschneidungen statt. Es ist daher nur selten möglich, schon mit einem Reagens allein eine sichere Diagnose zu stellen. Mit

einem einzelnen Reagens gelingt es meist nur eine große Zahl von Alkaloiden auszuschalten, es bleiben aber noch einige, auf die die Schmelztemperaturen mehr oder weniger passen. Zieht man nun auch die beiden anderen Reagenzien heran, so gelingt es in den meisten Fällen, zu einem sicheren Ergebnis zu kommen.

Bei der Handhabung der Listen verfährt man in folgender Weise: Man sucht in der nach der Höhe der Schmelztemperaturen der Pikrate geordneten Liste für den vorliegenden Niederschlag die in Betracht kommenden Alkaloide. Unter diesen läßt sich dann durch Vergleich der auf der Liste daneben stehenden Schmelztemperaturen der Pikrolonate und Styphnate das richtige Alkaloid finden. Bei der Benützung der Listen ist es nicht notwendig, immer mit dem Pikrat zu beginnen, sondern es empfiehlt sich, von jenem der drei Niederschläge auszugehen, der den besten Schmelzpunkt gezeigt hat. Zu diesem Zwecke ist noch eine zweite und dritte Liste beigegeben, die nach den Schmelztemperaturen der Pikrolonate und Styphnate geordnet sind. Auf diesem Wege wird man in den meisten Fällen zu einem Ergebnis kommen oder zumindesten nur die Wahl zwischen zweien oder wenigen Alkaloiden haben. Auf jeden Fall soll man über die auf Grund der Listen sich ergebenden Alkaloide im besonderen Teil nachlesen, weil sich durch den Vergleich der Beschreibungen eine weitere Sicherung oder entscheidende Diagnose ergibt.

Naturgemäß konnten wir unsere Untersuchungen nicht auf alle bekannten Alkaloide ausdehnen und beschränken uns auf jene, die leichter zugänglich sind, und die daher auch in der Praxis, z. B. bei pharmazeutischen oder toxikologischen Untersuchungen am ehesten zu erwarten sind. Wenn sich der Arbeitsgang beim Gebrauch bewährt, kann er auf weitere Alkaloide ausgedehnt und vielleicht durch Heranziehung eines oder mehrerer weiterer Reagenzien noch mehr gestützt werden.

Von den 46 untersuchten Alkaloiden haben wir acht (Akonitin, Apomorphin, Cinchonin, Cinchonidin, Hyoscyamin, Narcein, Pelletierin u. Spartein) nicht in die Liste aufgenommen, weil sich bei den durchgeführten Probeuntersuchungen ergab, daß diese Alkaloide durch die Benützung der Liste in der angegebenen Weise in der Regel nicht aufgefunden werden können. Trotzdem sind diese Alkaloide im besonderen Teil behandelt.

Bei den übrigen Alkaloiden wird der Arbeitsgang in der Regel zum Ziele, d. h. zur Feststellung des vorhandenen Alkaloids führen. Mitunter wird man aber mit der Methode nicht so weit kommen, sondern sich damit begnügen müssen, den Kreis der in Betracht kommenden Alkaloide auf einige wenige zu beschränken. Das ist der Fall bei denen, die mit keinem der drei Reagenzien einen Niederschlag geben, ferner bei Alkaloiden, deren Fällungen löslich sind und schließlich dort, wo die Schmelztemperaturen bei allen drei Reaktionsprodukten sehr nahe zusammenliegen.

Letzteres trifft beispielsweise für das Strychnin und Brucin zu. Diese beiden Alkaloide sind nach unserem Gang sehr leicht von den anderen Alkaloiden unterscheidbar. Ist man einmal so weit, dann lassen sich diese beiden ohne Schwierigkeiten durch Farbenreaktionen auseinanderhalten.

Wir wollen unsere Arbeitsweise keineswegs als ausschließliche hinstellen. Farbenreaktionen und andere Spezialreaktionen für Alkaloide sollen dadurch nicht ausgeschaltet werden. Diese Reaktionen können im Anschluß an unseren Untersuchungsgang mit Vorteil zur Sicherung des Ergebnisses herangezogen werden.

Besonderer Teil.

Aconitinum nitricum.

Pikrinsäure: Fällung von Kristallen, die sich beim Waschen lösen.

Pikrolonsäure: Die amorphe Fällung ist wenig reichlich. Der Reaktionstropfen ist von einem dünnen, schillernden Häutchen überzogen. Beim Waschen mit 20%igem Alkohol geht fast alles in Lösung. Etwa zurückbleibende Teile schmelzen bei ungefähr 130—140°.

Styphninsäure: Es entsteht reichliche amorphe Fällung, die beim Waschen mit 20%igem Alkohol weitgehend gelöst wird. Schmelzpunkte zwischen 130 und 140°.

Akonitin eignet sich nicht zur Aufnahme in die Liste der Schmelztemperaturen.

Apomorphinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Meist entsteht eine amorphe Fällung, die nach dem Waschen unter Hellerwerden zwischen 140—154° zer-

fließt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung wurden neben amorphen Fällungen auch wenige Kristalle erhalten, die aber beim Waschen in Lösung gingen.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung mit sehr unregelmäßigen Schmelzpunkten zwischen 157 und 190°.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die nach sorgfältigem (ungefähr achtmaligem) Waschen Schmelzpunkte zwischen 137 und 148° zeigt.

Apomorphin eignet sich nicht zur Aufnahme in die Liste der Schmelztemperaturen.

Arecolinum hydrobromicum.

Pikrinsäure: Mit wässerigen Lösungen von Pikrinsäure werden nicht in allen Fällen Niederschläge erhalten. Im positiven Fall entstehen Sphärokristalle, seltener Nadeln, die in 20%igem Alkohol teilweise löslich sind. Schmelzpunkte zwischen 100 und 120°.

Pikrolonsäure: Kristallisierte Fällung in Form von Nadeln mit Schmelzpunkten zwischen 192 und 204°. Bei der Mikrosublimation bei etwa 160° entsteht ein kristallisiertes Mikrosublimat mit Schmelzpunkten zwischen 198 und 205°.

Styphninsäure: Fällungen in Form von Kristallbäumchen mit Schmelzpunkten zwischen 159 und 164°. Die Fällung mit Styphninsäure gelingt nicht immer.

Der Nachweis des Arecolins muß sich wegen der Unzuverlässigkeit der Pikrinsäure- und Styphninsäurefällung hauptsächlich auf das Pikrolonat stützen.

Atropinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Mit der wässerigen Pikrinsäurelösung konnten wir keine Fällung erhalten. Dagegen entstehen mit alkoholischer Lösung des Reagens plattenförmige Kristalle mit rechtwinkeligen Kanten und Schmelzpunkten von 162 bis 177°.

Pikrolonsäure: Bisweilen amorphe, beim Waschen lösliche Fällung. Durch Ritzen und Stehenlassen gelingt es in der Regel Kristalle und Kristallbüschel (Sphärokristalle) zu erhalten, mit zwei Gruppen von Schmelzpunkten von 174—178° und 202 bis 206°. Bisweilen entstehen auch lamellenartige flache Kristalle,

die sich teilweise schon bei einer Temperatur von 140—156° verändern und bei 176—178° schmelzen.

Styphninsäure: Manchmal keine Fällung, manchmal unbrauchbarer Niederschlag und in anderen Fällen große plattenförmige Kristalle mit scharfen rechtwinkeligen Kanten. Schmelzpunkte zwischen 164 und 178°, meist bei 174—178°. In einzelnen Fällen begannen Teile des Niederschlages schon bei 150° zu schmelzen.

Berberinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die beim Stehen teilweise kristallisiert; eine reichlichere Fällung erhält man mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50%igem Alkohol. Die Kristalle lösen sich beim Auswaschen leicht auf. Die Schmelztemperaturen der amorphen Anteile liegen zwischen 198 und 220°, die der Kristalle ziehen sich bis 238° hin.

Pikrolonsäure: Fällung aus Nadeln und amorphen Anteilen, Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung uneinheitlich. In der Mehrzahl der Fälle zwischen 198 und 203°. In einigen Fällen konnte beim Erhitzen der amorphen Anteile Bildung kleiner Nadeln beobachtet werden, die ebenfalls im angegebenen Temperaturbereich schmelzen. In zwei Fällen wurden starke Abweichungen der Schmelztemperaturen der Nadeln mit 145—150° und 280—290° beobachtet. Die amorphen Anteile des Niederschlages sind im allgemeinen zur Schmelzpunktbestimmung weniger geeignet. Das Wachsen der Nadeln wird durch längeres Stehen in der feuchten Kammer begünstigt.

Styphninsäure: Fällung zuerst amorph, nach Erwärmen und Ritzen entstehen kleine, gebogene Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Schmelzpunkte zwischen 220 und 232°.

Brucinum nitricum.

Pikrinsäure: Nach längerem Stehen mit dem Reagens bilden sich kleine Kristalle, die sich bei etwa 280° unter Dunkelfärbung zersetzen. In manchen Fällen tritt teilweises oder vollständiges Verkohlen ohne Schmelzen ein.

Pikrolonsäure: Kristalliner, sehr kleinkörniger Niederschlag, der fast wie amorph aussieht. Schmelztemperaturen zwi-

schen 264 und 273°. Auch hier tritt bisweilen teilweises oder vollständiges Verkohlen auf. Beim Erhitzen zeigt sich starke Sublimation.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, in der sich nach dem Erwärmen Nadeln bilden. Verkohlung ohne Schmelzen.

Das Verhalten des Brucins den drei Reagenzien gegenüber ähnelt weitgehend dem des Strychnins, so daß eine Unterscheidung dieser beiden Alkaloide nach unserer Methode kaum möglich ist. Dagegen ist es sehr leicht, diese beiden Alkaloide von den anderen Alkaloiden zu unterscheiden.

Chininum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Sehr voluminöse amorphe Fällung mit Schmelztemperaturen zwischen 122 und 128°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 158 und 162° schmilzt.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die manchmal in grobe, rosettenförmig angeordnete Stengel übergeht. Die Kristalle und das Amorphe schmelzen zwischen 133 und 138°.

Chinidinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen oder längeren Stehen teilweise farblose, blätterige Kristalle von unregelmäßigem Umriß zeigt. Die Kristalle gehen beim Waschen in Lösung. Das Amorphe schmilzt zwischen 120 und 126°.

Pikrolonsäure: Amorpher, bräunlicher Niederschlag, der beim Erhitzen undurchsichtiger wird und einen grünlichen Ton annimmt. Bei ungefähr 166° Aufhellung und bei 168—170° Schmelzen. Der Niederschlag ist zum Unterschied zu dem des Chinins mehr gallertartig und grünlich, der des Chinins mehr gelblich.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 134 und 140° schmilzt.

Cinchoninum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die nach langem Stehen manchmal kristallinisch wird. Auch Sphärokristalle aus feinen Nadeln kommen vor. Schmelztemperatur zwischen 198 und 210°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 159 und 162° schmilzt.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 135 und 139° schmilzt.

Das Cinchonin eignet sich nicht zur Aufnahme in die Liste der Schmelztemperaturen.

Cinchonidinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die nach dem Erwärmen und Ritzen teilweise kleinkristallinisch wird. Schmelztemperaturen im wesentlichen zwischen 194 und 203°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung mit schlecht übereinstimmenden Schmelztemperaturen. Der amorphe Niederschlag schmilzt in den meisten Fällen zwischen 145 und 160°, die während des Erhitzens durch Sublimation sich bildenden Nadeln schmelzen zwischen 169 und 188°.

Styphninsäure: Fällung teils amorph, teils aus Büscheln haardünner Nadeln bestehend. Die Nadelbüschel halten das Reagens zurück und sind schwer waschbar. Es muß daher besonders sorgfältig gewaschen werden, wobei schwaches Erwärmen von Vorteil ist. Schmelztemperaturen zwischen 165 und 184°.

Das Cinchonidin eignet sich nicht zur Aufnahme in die Liste der Schmelztemperaturen.

Cocainum nitricum.

Pikrinsäure: Haardünne, büschelförmig angeordnete Nadeln, die zwischen 150 und 166° schmelzen. Die Nadelbüschel halten das Reagens zurück und lassen sich schwer waschen. Es empfiehlt sich zur Reinigung umzukristallisieren.

In manchen Fällen ist trotz aller Bemühungen keine kristallisierte Fällung zu erhalten, es entstehen dann nur ölige Tröpfchen. Dies wurde besonders bei älteren Cocainlösungen beobachtet. Durch Impfen mit einem kleinen Cocainpikratkristall kann aber in solchen Präparaten sofort Kristallisation herbeigeführt werden.

Pikrolonsäure: Kein brauchbarer Niederschlag, sondern nur ölige Tröpfchen oder Spuren einer amorphen Fällung, die für die Schmelzpunktbestimmung nicht verwendbar ist.

Styphninsäure: Sphärokristalle und Büschel verfilzter

Nadeln, die sich schwer auswaschen lassen, und je nach dem Grade der Reinigung verschiedene Schmelzpunkte zeigen; nach dem normalen Auswaschen 162—176°. Der Niederschlag läßt sich auf dem Objektträger aus heißem 20%igen Alkohol umkristallisieren und schmilzt dann zwischen 178 und 181°.

Codeinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, aus der bisweilen große Sphärokristalle auswachsen. Das Amorphe ist größtenteils beim Waschen löslich. Die Sphärokristalle schmelzen nach dem Zerdrücken auf dem Objektträger zwischen 202 und 208°. Bisweilen wurde schon bei 140—150° ein Schmelzen beobachtet, wobei es sich anscheinend um die amorphen Teile der Fällung handelte.

Bei allzu reichlichem Waschen oder Vorhandensein von nur wenig Niederschlag, geht mitunter die ganze Fällung in Lösung.

Pikrolonsäure: Nach dem Ritzen und Stehenlassen treten sehr schöne Kristalle auf, die an die Schuppen von Schmetterlingsflügeln erinnern und oft in Rosetten angeordnet sind. Bei etwa 224—226° tritt in manchen Kristallen eine teilweise Verflüssigung ein, ohne daß aber unmittelbar anschließend ein vollständiges Schmelzen erfolgt, so daß der äußere Umriß des Kristalls erhalten bleibt. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt bei 229—232°. In einzelnen Fällen wurden allerdings auch niedrigere Schmelzpunkte beobachtet, so daß die Grenzen für die Schmelzpunkte mit 212—232° angegeben werden müssen.

Die eigenartige Form des Codeinpikrolonats ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung des Codeins (Abb. 4).

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die beim Auswaschen leicht löslich ist und nach dem Trocknen nur Ränder zurückläßt; in einigen Fällen entstand als Niederschlag eine ölige Abscheidung. Die Schmelztemperaturen lagen in einigen Fällen zwischen 130 und 155°, einmal wurde ein Schmelzen bei 260° beobachtet. Das Codeinstyphnat ist für die Diagnose des Codeins wenig brauchbar.

Coffeinum citricum.

Weder mit Pikrinsäure, noch mit Pikrolonsäure noch mit Styphninsäure ein Niederschlag.

Colchicinum.

Mit Pikrinsäure und Pikrolonsäure unbrauchbare Trübung, mit Styphninsäure keine Fällung.

Coniinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Keine Fällung oder nur unbrauchbare Trübung.

Pikrolonsäure: Kleine rautenförmige Kristalle, die zwischen 162 und 180° schmelzen. Bei einzelnen Versuchen Schmelztemperaturen zwischen 186 und 204°. Beim Schmelzen geringe Sublimation.

Styphninsäure: Keine Fällung.

Cotarninum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Verflochtene Nadeln, die zwischen 133 und 146°, meist zwischen 138 und 145° schmelzen.

Pikrolonsäure: Kleinkristallinische Fällung, die zwischen 197 und 217° schmilzt.

Styphninsäure: Reichliche Fällung von Nadeln, die beim Erhitzen trüb werden und bei 68 bis 74° ein Schmelzen vortäuschen. Tatsächlich schmilzt erst bei 118—121° ein Teil des Niederschlages und bei 133—136° der Rest. Dieses merkwürdige Verhalten kann nur bei langsamem Ansteigen der Temperatur des Heiztisches gut beobachtet werden. Die Erkennung des Cotarnins wird durch diese Eigenart beim Schmelzen sehr erleichtert.

Duboisinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, aus der nach langem Stehen in der feuchten Kammer neben öligen Abscheidungen auch Sphärokristalle entstehen. Schmelztemperatur zwischen 160 und 174°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, bisweilen auch Sphärokristalle. Schmelztemperaturen schwankend zwischen 190—195° und 156—188°.

Styphninsäure: Trübung, vorwiegend aus öligen Tröpfchen bestehend. In einem Präparat wurden auch Nadeln erhalten, die sehr unsichere Schmelztemperaturen zwischen 135 und 160° zeigten.

Emetinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Fällung brauner, blätteriger Massen, die in 20%igem Alkohol und auch in Wasser waschbar sind. Außerdem auch gelbe, amorphe Massen. Die Schmelzpunkte liegen unter starker Aufhellung des Amorphen bei 142—154°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, auch in 30%igem Alkohol gut waschbar, schmilzt zwischen 165 und 178°.

Styphninsäure: Reichliche amorphe Fällung, die bei 155 bis 160° schmilzt.

Ephedrinum purum.

Pikrinsäure: Unbrauchbare Trübung. Einzelne unregelmäßig geformte Kristalle lösen sich beim Auswaschen.

Pikrolonsäure: Keine Fällung.

Styphninsäure: Keine Fällung.

Ephetoninum purum.

Pikrinsäure: Mit wässeriger Pikrinsäurelösung keine Fällung, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung schöne helle Kristalle, die sich aber beim Waschen lösen.

Pikrolonsäure: Kristalline Fällung, die bei 158—166° schmilzt. Die sich bildenden Sphärokristalle sind vor dem Waschen zu zerdrücken. Bei flüchtigem Arbeiten kann die Fällung mit Pikrolonsäure ausbleiben.

Styphninsäure: Keine Fällung.

Heroinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 138 und 148° schmilzt, mitunter erst gegen 158°. In einigen wenigen Fällen wurden auch Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkte aber völlig voneinander abwichen und bei 162—166° oder 216—218° lagen. Neben diesen Teilen der Fällung traten auch Körner mit kugeligem oder unregelmäßigem Umriß auf.

Ein Erwärmen der Fällung mit Pikrinsäure ist nicht vorteilhaft.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, leicht löslich beim Auswaschen mit recht schwankenden Schmelztemperaturen ungefähr zwischen 166 und 182°. Auch hier bringt das Erwärmen des Niederschlages keinen Vorteil.

Styphninsäure: Amorphe, leicht lösliche Fällung, von der nach dem Auswaschen auf dem Objektträger außer wenigen kleinen Kristalldrusen nur Ränder zurückbleiben. Letztere dürfen nicht zur Schmelzpunktbestimmung herangezogen werden. Die Drusen schmelzen zwischen 150 und 160°.

Homatropinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Nach sehr langem Stehen in der feuchten Kammer bilden sich Kristalle, die bei 180—182° schmelzen.

Pikrolonsäure: Kleine Sphärokristalle oder undurchsichtige Klümpchen, die bei manchen Versuchen zwischen 159 und 162°, bei anderen zwischen 172 und 178° schmelzen.

Styphninsäure: Nach Erwärmen und Ritzen breite Nadeln, die zwischen 157 und 162° schmelzen.

Hydrastinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die bei 143—146° schmilzt.

Pikrolonsäure: In manchen Präparaten Kristalle, in anderen amorphe Fällungen. Während die Kristalle beim Auswaschen völlig löslich sind, bleibt von der amorphen Fällung wenig zurück. Darin finden sich auffallende dunkle Körner, die beim Zerdrücken mit dem Deckglas in gelbe Bruchstücke zerfallen. Die Schmelzpunkte sind ziemlich schwankend, einzelne Teile schmelzen zwischen 180 und 190°, manchmal wird auch scharfes Schmelzen bei 208—210° beobachtet, die Grenzen müssen mit 180—210° angegeben werden.

Styphninsäure: Nach dem Ritzen mit dem Glasstab kleine gebogene Nadeln, teilweise in kleinen Büscheln zusammenliegend. Schmelztemperaturen zwischen 168 und 173°.

Hydrastininum chloratum.

Pikrinsäure: Fällungen teils amorph, teils kristallinisch, in Form von Kristallbäumchen oder langen Einzelkristallen. Schmelztemperaturen zwischen 159 und 173°.

Pikrolonsäure: Zunächst entstehen Fällungen, die das Aussehen verflochtener Haare haben. Nach Erwärmen, Ritzen und sehr langem Stehen in der feuchten Kammer bilden sich kleine

Sphärolithen, in selteneren Fällen auch lange Nadeln, die besenförmig zusammengelagert sind. Schmelztemperaturen sehr unregelmäßig zwischen 167 und 210° liegend. Bei 90° und manchmal auch bei 171° traten in einigen Präparaten Umrißänderungen der Kristalle ein.

Styphninsäure: Reichliche Fällung kleiner gebogener Nadeln, die zu mehreren zusammenhängen. Schmelzpunkte recht scharf bei 176—179°, so daß durch diese Probe mit Styphninsäure die sonst schwierige Erkennung des Hydrastinins etwas erleichtert wird.

Hyoscyaminum hydrobromicum.

Pikrinsäure: In einer größeren Anzahl von Versuchen wurde eine unbrauchbare Fällung meist in Form öliger Tröpfchen erhalten. Jedoch traten nach längerem Stehen in der feuchten Kammer manchmal auch wenige große Kristallaggregate auf, die zwischen 155 und 162° schmolzen.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung mit weit auseinanderliegenden unbrauchbaren Schmelztemperaturen.

Styphninsäure: Verschiedenartige Fällungen: 1. Ölige Tröpfchen, 2. spärliche amorphe Fällung, die zur Bestimmung der Schmelztemperatur ungeeignet ist, 3. große amorphe Klumpen von gelber Farbe, die bei 158—164° schmelzen, 4. Kristalle mit dem Schmelzpunkt zwischen 165—167°.

Hyoscyamin eignet sich nicht zur Aufnahme in die Liste der Schmelztemperaturen.

Lobelinum hydrochloricum *.

Pikrinsäure: Die Fällungen bestehen bisweilen überwiegend aus öligen Tröpchen, außerdem entsteht ein mehr oder minder reichlicher amorpher Niederschlag, der nach gutem Auswaschen auch in Gegenwart des öligen Belages schmelzbar ist. Schmelztemperaturen liegen zwischen 68 und 73°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, die bei 94—98° schmilzt.

* Das Lobelin „Ingelheim“ wurde uns von der C. H. Boehringer Sohn A.G. und das Lupinin von Herrn Prof. Dr. Nottbohm in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die bei 77—80° schmilzt. Vor dem Schmelzen tritt eine Aufhellung der amorphen Massen ein.

Lupininum hydrochloricum *.

Pikrinsäure: Keine Fällung oder Kristalle, die sich beim Auswaschen lösen.

Pikrolonsäure: Fällung löslich beim Waschen.

Styphninsäure: Keine Fällung.

Mescalinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Lange Nadeln, deren Schmelzen sich sehr lange hinzieht und zwischen 205 und 224° erfolgt. Bei der Schmelzpunktbestimmung erfolgt Sublimation.

Pikrolonsäure: Fällung von Kristallen, darunter schief abgeschnittene Nadeln mit recht verschiedenen, zwischen 191 und 232° liegenden Schmelztemperaturen. Der Niederschlag läßt sich bei 165° im luftverdünnten Raum sublimieren. Die Schmelztemperaturen des Mikrosublimates liegen ebenfalls in dem angegebenen Bereich.

Styphninsäure: Rasches Ausfallen einer reichlichen Menge gerader Nadeln. Beim Schmelzen, das sich lange hinzieht, kommt es zu starker Sublimation. Es empfiehlt sich daher, wie vorne angegeben, den Objektträger mit der Fällung nach unten auf einen anderen Objektträger aufzulegen. Schmelztemperaturen zwischen 209 und 225°.

Morphinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die sich beim Auswaschen auflöst.

Pikrolonsäure: Sphärolithen, lange Nadeln und manchmal auch warzenförmige Kristalle, deren Schmelzpunkte zwischen 186 und 191° liegen. In den meisten Fällen ist der Schmelzpunkt scharf bei 190—191°.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, teilweise nur Trübung, die sich beim Auswaschen auflöst.

Der Nachweis des Morphins ist also hauptsächlich auf Grund der Fällung mit Pikrolonsäure möglich.

* Siehe die Anmerkung auf der vorigen Seite.

Narceinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Breite Nadeln, oft in Rosetten zusammenliegend, auch kammartige Bildungen, dazwischen außerdem kleine Körner von unregelmäßigem Umriß. Schmelztemperaturen zwischen 111 und 118°, vereinzelt höher bis 133°.

Pikrolonsäure: Die Fällung, die bei makroskopischer Betrachtung ein flockiges, weißes Aussehen hat, besteht teils aus Sphärokristallen, teils aus anscheinend amorphen Klümpchen, aus denen haarfeine Nadeln herausstehen, sowie seltener aus kleinen farblosen Kristallen. Die Schmelzpunkte zeigen auch nach sorgfältigstem Auswaschen wenig Übereinstimmung. Es empfiehlt sich vor der Bestimmung des Schmelzpunktes die Fällung mit dem Deckglas zu zerdrücken und zu verreiben. Die Schmelztemperaturen liegen zwischen 180—204°, doch kommen auch Fällungen vor, in denen trotz guten Auswaschens Teile der Fällung bei 140—150°, 150—160° und andere Teile sogar erst bei 210—220° schmelzen.

Styphninsäure: Die Fällung zeigt ein ziemlich auffallendes Bild, durch das massenhafte Auftreten kleiner regelmäßiger Sechsecke, die bei stärkerer Vergrößerung aus einer Zusammenlagerung kleiner Kristalle entstanden zu sein scheint. Manchmal ist die Zusammenlagerung weniger ausgeprägt, dann entstehen warzenförmige Gebilde. Auch sechsstrahlige Sterne finden sich in den Präparaten.

Die Schmelztemperaturen der Fällung liegen meist zwischen 154 und 168°. Die während des Schmelzens entstehenden Mikrosublimate schmelzen erst bei 190—198° und bei 204—207°.

In einigen Fällen wurde beim Schmelzen eine unmittelbare Umlagerung des ursprünglichen Niederschlages in die höher schmelzenden Formen beobachtet. Infolge der wenig übereinstimmenden Schmelztemperaturen konnte das Narcein nicht in die Liste der Schmelztemperaturen aufgenommen werden. Dagegen ist das Bild der Fällungen mit Styphninsäure so ausgeprägt, daß es eine Erkennung des Narceins ermöglicht (Abb. 5).

Narcotinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 98 und 103° schmilzt.

Pikrolonsäure: Nach dem Erwärmen entstehen Nadeln, die unter Sublimation bei 210—212° schmelzen. Unterwirft man die Fällung bei 160—170° unter vermindertem Druck der Mikrosublimation, so erhält man ein Sublimat, das bei 210—211° schmilzt.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die bei 119—124° schmilzt.

Nicotinum tartaricum.

Pikrinsäure: Nadeln, die schon unter 200° starke Sublimation zeigen und meist zwischen 202 und 208° schmelzen.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung mit einzelnen Kristallen. Diese sofort oder nach längerem Stehen sich bildenden Kristalle sind für die Bestimmung des Schmelzpunktes weniger geeignet, da sie sehr unregelmäßig unter Zersetzung schmelzen. Die amorphen Anteile schmelzen bei etwa 160°, bei langsamem Weitererhitzen bildet sich ein Sublimat und auch aus den Schmelztropfen entstehen manchmal Kristalle. Der Schmelzpunkt der Mikrosublimate liegt zwischen 214 und 220°.

Die Fällung mit Pikrolonsäure ist zur Erkennung des Nikotins weniger gut geeignet, da oft nur ein schwacher gallertartiger Niederschlag erhalten wird, der sich beim Waschen leicht löst.

Styphninsäure: Breite, trübe Nadeln mit gestuftem Rand, teilweise sternförmig zusammengelagert neben dünnen, spitzen, durchsichtigen Nadeln. Bei 110—118° werden die Kristalle heller und beginnen ihren Umriß zu ändern. Das eigentliche Schmelzen tritt unter Sublimation erst bei 170—188° ein. In einem Falle wurden im Schmelztropfen noch kleine Kristalle beobachtet, die höher, und zwar bei 194—195° schmolzen.

Papaverinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Es ließ sich kein einheitliches Bild gewinnen. Es entstanden kristallisierte Fällungen, die meist zwischen 126 und 129° schmolzen. Bei weiterem Waschen und bei der Mikrosublimation steigen die Schmelzpunkte an und liegen unregelmäßig bei 152—154°, 162—163° und 173°.

Pikrolonsäure: Die Fällung besteht aus einem amorphen Niederschlag und Nadeln, die zur Bestimmung des Schmelzpunktes

weniger geeignet sind. Aus dieser Fällung erhält man durch Mikrosublimation im luftverdünnten Raum bei 170—180° baumartig verzweigte Kristallbüschel. Man muß bei der Sublimation die Vorlage öfter wechseln, da anfangs nur Tröpfchen entstehen. Die Mikrosublimate schmelzen bei langsamem Temperaturanstieg ab 200° bei 204—212°.

Styphninsäure: Reichliche amorphe Fällung, die bei 162° heller wird und zwischen 165 und 176° schmilzt.

Paracodinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, oft in Form von gelben Kügelchen, die sich schon mit bloßem Auge erkennen lassen. Beim Schmelzen treten Sublimate in Form von Tröpfchen oder kleinen Nadeln auf. Die Schmelztemperaturen liegen zwischen 200 und 213°.

Pikrolonsäure: Fällung durchscheinender Klumpen von anscheinend sirupartiger Beschaffenheit. Sie werden beim Trocknen trübe und können zu Splittern zerdrückt werden. Die Präparate müssen, um übereinstimmende Werte zu erhalten, etwa achtmal ausgewaschen werden, wobei man am besten nach viermaligen Waschen trocknen läßt, zusammenkratzt und nochmals mit Waschen beginnt. Die Schmelztemperaturen liegen zwischen 136 und 142°.

Styphninsäure: Geringe amorphe Fällung, löslich beim Auswaschen.

Pelletierinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Teils amorphe, teils kristallisierte Fällung, mit weit voneinander abweichenden Schmelztemperaturen, die zwischen 138—150° und 230—235° und auch noch in anderen Bereichen liegen.

Pikrolonsäure: Meist amorphe, nicht sehr reichliche Fällung von gelblichbrauner Farbe mit Schmelztemperaturen zwischen 160 und 180°. Hin und wieder traten kleine Kristallbüschel aus prismatischen Stengeln auf und einmal wurde beim Schmelzen des amorphen Niederschlages das Auskristallisieren von kleinen Nadeln beobachtet, die zwischen 215 und 224° schmolzen. Die prismatischen Stengel erleiden bereits beim Waschen, bestimmt aber beim

Erwärmen auf dem Schmelzpunktapparat eine Veränderung. Bei ungefähr 170—185° entstehen aus den Stengeln neue Kristalle, die bei 226—230° schmelzen. Oft werden die neuen Kristalle von den noch nicht umgewandelten Resten der alten bedeckt.

Styphninsäure: Gelbbraune amorphe Fällung, die ein sorgfältiges Auswaschen notwendig macht. Am besten läßt man das Präparat nach viermaligem Waschen trocknen, kratzt den Rückstand zusammen und beginnt von neuem zu waschen. Trotzdem sind die Schmelztemperaturen, die meist zwischen 150 und 163° liegen, noch wenig übereinstimmend, denn es werden auch Werte von 190—200° erhalten.

Wegen der wenig übereinstimmenden Schmelztemperaturen konnte das Pelletierin nicht in die Liste der Schmelztemperaturen aufgenommen werden.

Physostigminum salicylicum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die beim Auswaschen löslich ist oder Ausfällung öliger Tröpfchen. In einem einzigen von 25 Präparaten wurden Sphärokristalle erhalten, mit denen durch Impfung in den anderen Präparaten Kristallisation erzeugt werden konnte. Die Schmelzpunkte dieser Kristalle lagen zwischen 105 und 114°.

Pikrolonsäure: Keine Fällung.

Styphninsäure: Keine Fällung.

Pilocarpinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 155 und 159° schmilzt.

Pikrolonsäure: Mit Pikrolonsäurelösung erhielten wir Fällungen von unschönen, dichten, verwachsenen Nadeln und kleinen Kristallbüscheln, deren Schmelztemperaturen zwischen 170 und 180° lagen. Oft veränderten sich Nadeln und Kristallbüschel schon bei 148—150°, manchmal zog sich das Schmelzen auch bis 193° hin. Es trat Sublimation ein.

Bei der Fällung des Pilocarpins mit Hilfe der Pikrolonsäure als Substanz nach Angabe von Amelink erhielten wir die dort beschriebenen Rautenbüschel. Diese sind mit 70%igem Alkohol waschbar. Etwa im Präparat noch liegen gebliebene Reste der

festen Pikrolonsäure sind unschwer beim Schmelzen an ihrem viel tiefer liegenden Schmelzpunkt zu erkennen. Die nach diesem Vorgehen erhaltenen Kristalle des Pilocarpinpikrolonats schmelzen zwischen 159 und 179°.

Styphninsäure: Reichliche Fällung von Nadeln verschiedener Größe und Schmelztemperaturen zwischen 177 und 182°. Bei etwa 171° trat Sintern ein.

Scopolaminum hydrobromicum.

Pikrinsäure: Fällung öliger Tröpfchen oder in selteneren Fällen unschön ausgebildete Kristalle, die bei etwa 214° unter Braunfärbung schmelzen.

Pikrolonsäure: Meist ölige Tröpfchen, nach langem Stehen in der feuchten Kammer entstehen manchmal Sphärokristalle, die zwischen 168 und 178° schmelzen.

Styphninsäure: Ölige Tröpfchen oder einzelne Sphärokristalle. Letztere werden vor der Schmelzpunktbestimmung durch Druck auf das Deckglas zerdrückt. Schmelzpunkte zwischen 152 und 156°.

Sparteinum sulfuricum.

Pikrinsäure: Nach langem Stehen in der feuchten Kammer große Kristalle, die zwischen 190 und 207° schmelzen.

Pikrolonsäure: Fällung von Kristallen, die beim Auswaschen leicht löslich sind. Schmelztemperaturen zwischen 144 und 174°. Doch reicht die Menge in manchen Fällen nach dem Auswaschen nicht mehr zur Bestimmung des Schmelzpunktes aus.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, leicht löslich beim Auswaschen. Schmelztemperaturen zwischen 129 und 134°.

Spartein konnte nicht in die Liste aufgenommen werden.

Strychninum nitricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die beim Erhitzen bis 310° nicht schmilzt, sondern nur heller wird.

Pikrolonsäure: Kristallisierte Fällungen und daraus ebenfalls kristallisierte Mikrosublimate mit Schmelzpunkten zwischen 297 und 310°. Mitunter war kein Schmelzen, sondern Verkohlen zu beobachten.

Styphninsäure: Voluminöse, amorphe Fällung mit Schmelztemperaturen zwischen 258 und 270°. Oft trat auch Verkohlung ein.

Es kommt bei den Verbindungen des Strychnins und des Brucins mit den Nitrokörpern häufig vor, daß der Niederschlag nicht schmilzt, sondern nur verkohlt. Oft verkohlt auch nur ein Teil, während ein anderer bei wechselnden Temperaturen schmilzt.

Über die Ähnlichkeit zwischen Strychnin und Brucin siehe unter letzterem.

Thebainum purum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, die auch nach sorgfältigstem Auswaschen unscharf zwischen 110 und 135° schmilzt.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 186 und 199° schmilzt. Unter Umständen tritt Verkohlung ein.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 126 und 132° schmilzt.

Theobrominum Natrio-salicylicum.

Pikrinsäure: Keine Fällung. Nach der Arbeitsweise von Jonesco-Matiu und Iliesco[2] erhält man Kristalle, die aber beim Waschen vollständig löslich sind.

Pikrolonsäure: Keine Fällung.

Styphninsäure: Schöne, sechseckige Kristalle, die sehr leicht löslich sind. Es liefert aber schon 1—2maliges Waschen gut übereinstimmende Schmelzpunkte. Die Kristalle werden beim Waschen trübe und ändern ihren Umriß. Schmelztemperaturen zwischen 164 und 170°. Beim Schmelzen bilden sich durch Sublimation Kristalle, die bei 174—179° schmelzen.

Theophyllinum Natrio-salicylicum.

Mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und Styphninsäure keine Fällung.

Tropacocainum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung und Nadeln, die unmittelbar zur Schmelzpunktbestimmung weniger geeignet sind. Durch

Mikrosublimation im luftverdünnten Raum bei ungefähr 190 bis 200° entsteht ein wesentlich reineres Präparat, das aus Nadeln und Platten besteht und bei 246° schmilzt. Beim Schmelzen starke Sublimation.

Pikrolonsäure: Nach einigem Stehen in der feuchten Kammer sternförmig angeordnete Prismen, die bei 135—138° schmelzen. Daneben auch dünne lamellenartige Kristalle.

Styphninsäure: Amorphe Fällung und kleine Kristalle. Nach dem Absaugen des Reagens kann mit 70%igem Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt zwischen 222 und 226°. Manchmal schmelzen Teile der amorphen Fällung schon bei tieferen Temperaturen, werden dann aber wieder fest.

Veratrinum (DAB VI).

Pikrinsäure: Amorpher Niederschlag, von dem nach dem Waschen nicht mehr viel zurückbleibt. Schmelzpunkt zwischen 158 und 168°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 171 und 189°, meist zwischen 181 und 189° schmilzt.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, die zwischen 164 und 178° schmilzt, wobei bei 175° das meiste geschmolzen ist und nur der Rest bis 178° liegen bleibt.

Yohimbinum hydrochloricum.

Pikrinsäure: Amorphe Fällung, bei der Erwärmen unzweckmäßig ist. Schmelztemperaturen zwischen 152—162°, in vereinzelten Fällen zwischen 138 und 141°.

Pikrolonsäure: Amorphe Fällung oder runde Körner, Erwärmen ist zu vermeiden. Schmelztemperaturen zwischen 200 und 231°; oft schmelzen Teile schon früher und erstarren dann wieder.

Styphninsäure: Amorphe Fällung, bei der Erwärmen besser zu vermeiden ist. Infolge der verhältnismäßig leichten Löslichkeit muß beim Waschen vorsichtig vorgegangen werden. Schmelzpunkte zwischen 162 und 178°.

LISTEN DER SCHMELZTEMPERATUREN.

Abkürzungen:

K. F = Keine Fällung — u. T. = unbrauchbare Trübung

ö. T. = ölige Tröpfchen — L. b. W = löslich beim Waschen.

**) = Abweichungen möglich.

I. Geordnet nach den Pikraten.

Alkaloid	Pikrinsäure	Pikrolonsäure	Styphninsäure
	A. Keine Fällung.		
Colchicin	K. F.	K. F.	K. F.
Coniin	K. F.	162—180 od. 186—204	K. F.
Arecolin	K. F. od. 100—120	192—205	159—164 od. K. F.
Ephedrin	u. T. od. L. b. W.	K. F.	K. F.
Lupinin	K. F. od. L. b. W.	L. b. W.	K. F.
Coffein	K. F.	K. F.	K. F.
Scopolamin	ö. T. od. cca 214	ö. T. od. 168—178	ö. T. od. 152—156
Physostigmin	ö. T. od. L. b. W. od. 105—114	K. F.	K. F.
Theobromin	K. F.	K. F.	164—179 od. L. b. W.
Theophyllin	K. F.	K. F.	K. F.
Duboisin	ö. T. od. 160—174	156—188 od. 190—195	u. T. od. 135—160**)
Cocain	ö. T. od. 150—166	K. F. od. u. T.	162—181
	B. Löslich beim Auswaschen.		
Veratrin	L. b. W. od. 158—168	171—189	164—178
Codein	L. b. W. od. 202—208	212—232	L. b. W. od. 130—155
Ephedrin	L. b. W. od. u. T.	K. F.	K. F.
Ephetonin	L. b. W.	158—166	K. F.
Morphin	L. b. W.	186—191	L. b. W.
Lupinin	L. b. W. od. K. F.	L. b. W.	K. F.
Physostigmin	L. b. W. od. ö. T. od. 105—114	K. F.	K. F.
	C. Schmelztemperaturen.		
Lobelin	68—73	94—98	77—80
Narcotin	98—103	210—212	119—124
Arecolin	100—120 od. K. F.	192—205	159—164 od. K. F.

C. Schmelztemperaturen.

Alkaloid	Pikrinsäure	Pikrolonsäure	Styphninsäure
Physostigmin	105—114 od. ö. T. od. L. b. W.	K. F.	K. F.
Thebain	110—135	186—199	126—132
Chinidin	120—126	168—170	134—140
Chinin	122—128	158—162	133—138
Papaverin	126—129 od. 152—163; 173	204—212	165—176
Cotarnin	133—146	197—217	68—74; 118—121; 133—136
Yohimbin	138—141 od. 152—162	200—231	162—178
Heroin	138—166; 216—218	166—182	150—160
Hydrastin	143—146	180—210	168—173
Emetin	142—154	165—178	155—160
Cocain	150—166 od. ö. T.	K. F. od. u. T.	162—181
Yohimbin	152—162 od. 138—141	200—231	162—178
Papaverin	152—163; 173; 126—129	204—212	165—176
Pilocarpin	155—159	159—180	177—182
Veratrin	158—168 od. L. b. W.	171—189	164—178
Hydrastinin	159—173	168—210	176—179
Duboisin	160—174 od. ö. T.	156—188; 190—195	u. T. od. 135—160**)
Atropin	162—177	202—206; 174—178	K. F. od. 164—178
Papaverin	173; 126—129; 152—163	204—212	165—176
Homatropin	180—182	159—162; 172—178	157—162
Berberin	198—220—238	198—203**)	220—232
Paracodin	200—213	136—142	L. b. W.
Codein	202—208 od. L. b. W.	212—232	130—155 od. L. b. W.
Nicotin	202—208	214—220	110—118; 170—188; 194—195
Meskalin	205—224	191—232	209—225
Scopolamin	cca. 214 od. ö. T.	168—178 od. ö. T.	152—156 od. ö. T.
Heroin	216—218; 138—166	166—182	150—160
Tropacocain	246	135—138	222—226
Brucin	cca. 280 u. Z. od. Verkohlung	264—273 od. Verkohlung	Verkohlung
Strychnin	kein Fp.	297—310 od. Verkohlung	258—270 od. Verkohlung

II. Geordnet nach den Pikrolonaten.

Alkaloid	Pikrolonsäure	Pikrinsäure	Styphninsäure
		A. Keine Fällung.	
Colchicin	K. F.	K. F.	K. F.
Coffein	K. F.	K. F.	K. F.
Theobromin	K. F.	K. F.	L. b. W. od. 164—179
Theophyllin	K. F.	K. F.	K. F.
Ephedrin	K. F.	L. b. W. od. u. T.	K. F.
Physostigmin	K. F.	ö. T. od. L. b. W. od. 105—114	K. F.
Cocain	K. F. od. u. T.	150—166 od. ö. T.	162—181
Scopolamin	ö. T. od. 168—178	ö. T. od. cca. 214	ö. T. od. 152—156
		B. Löslich beim Auswaschen.	
Lupinin	L. b. W.	K. F. od. L. b. W.	K. F.
		C. Schmelztemperaturen.	
Lobelin	94—98	68—73	77—80
Tropacocain	135—138	246	222—226
Paracodin	136—142	200—213	L. b. W.
Duboisin	156—188; 190—195	160—174 od. ö. T.	135—160 od. u. T. **)
Chinin	158—162	122—128	133—138
Ephetonin	158—166	L. b. W.	K. F.
Homatropin	159—162; 172—178	180—182	157—162
Pilocarpin	159—180	155—159	177—182
Coniin	162—180; 186—204	K. F.	K. F.
Scopolamin	168—178 od. ö. T.	cca. 214 u. Z. od. ö. T.	152—156 od. ö. T.
Emetin	165—178	142—154	155—160
Heroin	166—182	138—166; 216—218	150—160
Chinidin	168—170	120—126	134—140
Hydrastinin	168—210	159—173	176—179
Scopolamin	168—178 od. ö. T.	ö. T. od. cca. 214	ö. T. od. 152—156
Veratrin	171—189	158—168 od. L. b. W.	164—178
Homatropin	172—178 od. 159—162	180—182	157—162

C. Schmelztemperaturen.

Alkaloid	Pikrolonsäure	Pikrinsäure	Styphninsäure
Atropin	174—178; 202—206	162—177	K. F. od. 164—178
Hydrastin	180—210	143—146	168—173
Coniin	186—204; 162—180	K. F.	K. F.
Morphin	186—191	L. b. W.	L. b. W.
Thebain	186—199	110—135	126—132
Duboisin	190—195; 156—188	160—174 od. ö. T.	u. T. od. 135—160 **)
Meskalin	191—232	205—224	209—225
Arecolin	192—205	K. F. od. 100—120	159—164 od. K. F.
Cotarnin	197—217	133—146	68—74; 118—121; 133—136
Berberin	198—203 **)	198—220—238	220—232
Yohimbin	200—231	152—162; 138—141	162—178
Atropin	202—206; 174—178	162—177	K. F. od. 164—178
Papaverin	204—212	126—129; 152—163 u. 173	165—176
Narcotin	210—212	98—103	119—124
Codein	212—232	202—208 od. L. b. W.	130—155 od. L. b. W.
Nicotin	214—220	202—208	110—118; 170—188 194—195
Brucin	264—273 od. Verkohlung	cca. 280 u. Z. od. Verkohlung	Verkohlung
Strychnin	297—310 od. Verkohlung	kein Fp.	258—270 od. Verkohlung

III. Geordnet nach den Styphnaten.

Alkaloid	Styphninsäure	Pikrolonsäure	Pikrinsäure
	A. Keine Fällung.		
Colchicin	K. F.	K. F.	K. F.
Coniin	K. F.	162—180; 186—204	K. F.
Arecolin	K. F. od. 159—164	192—205	K. F. od. 100—120
Lupinin	K. F.	L. b. W.	K. F. od. L. b. W.
Coffein	K. F.	K. F.	K. F.
Scopolamin	ö. T. od. 152—156	ö. T. od. 168—178	ö. T. od. cca. 214

A. Keine Fällung.

Alkaloid	Styphninsäure	Pikrolonsäure	Pikrinsäure
Theophyllin	K. F.	K. F.	K. F.
Ephedrin	K. F.	K. F.	L. b. W. od. u. T.
Ephetonin	K. F.	158—166	L. b. W.
Physostigmin	K. F.	K. F.	ö. T. od. L. b. W. od. 105—114
Scopolamin	ö. T. od. 152—56	168—178 od. ö. T.	cca. 214 od. ö. T.
Atropin	K. F. od. 164—178	202—206; 174—178	162—177
Duboisin	u. T. od. 135—160 **)	190—195; 156—188	160—174 od. ö. T.

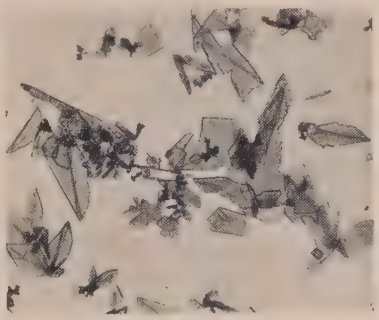
B. Löslich beim Auswaschen.

Codein	L. b. W. od. 130—155	212—232	L. b. W. od. 202—208
Morphin	L. b. W.	186—191	L. b. W.
Theobromin	L. b. W. od. 164—179	K. F.	K. F.
Paracodin	L. b. W.	136—142	200—213

C. Schmelztemperaturen.

Cotarnin	68—74; 118—121; 133—136	197—217	133—146
Lobelin	77—80	94—98	68—73
Nicotin	110—118; 170—188; 194—195	214—220	202—208
Cotarnin	118—121; 133—136; 68—74	197—217	133—146
Narcotin	119—124	210—212	98—103
Thebain	126—132	186—199	110—135
Codein	130—155 od. L. b. W.	212—232	202—208 od. L. b. W.
Chinin	133—138	158—162	122—128
Cotarnin	133—136; 118—121; 68—74	197—217	133—146
Chinidin	134—140	168—170	120—126
Duboisin	135—160 od. u. T. **)	190—195 od. 156—158	160—174 od. ö. T.
Heroin	150—160	166—182	216—218; 138—166
Scopolamin	152—156 od. ö. T.	168—178 od. ö. T.	cca. 214 od. ö. T.
Emetin	155—160	165—178	142—154

L. Kofler und **F. A. Müller,** Mikrochemische Unterscheidung von Alkaloiden auf Grund der Schmelztemperaturen ihrer Pikrate, Pikrolonate und Styphnate.



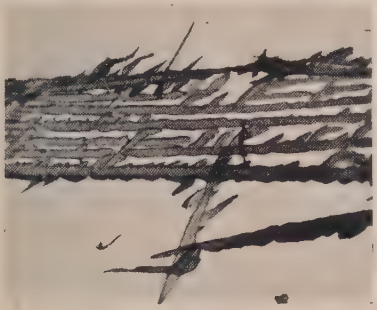


Abb. 1—3. Hydrastininpikrat. Vergr. 50fach.

Abb. 4. Codeinpikrolonat. Vergr. 100fach.

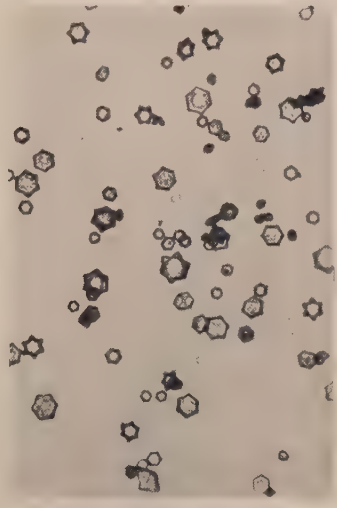


Abb. 5. Narceinstyphnat. Vergr. 135fach.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

C. Schmelztemperaturen.

Alkaloid	Styphninsäure	Pikrolonsäure	Pikrinsäure
Homatropin	157—162	159—162; 172—178	180—182
Arecolin	159—164 od. K. F.	192—205	100—120 od. K. F.
Cocain	162—181	K. F. od. u. T.	150—166 od. ö. T.
Yohimbin	162—178	200—231	152—162; 138—141
Theobromin	164—179 od. L. b. W.	K. F.	K. F.
Veratrin	164—178	171—189	158—168 od. L. b. W.
Atropin	164—178 od. K. F.	202—206; 174—178	162—177
Papaverin	165—176	204—212	126—129; 152—163 173
Hydrastin	168—173	180—210	143—146
Hydrastinin	176—179	168—210	159—173
Pilocarpin	177—182	159—180	155—159
Nicotin	170—188; 194—195; 110—118	214—220	202—208
Meskalin	209—225	191—232	205—224
Berberin	220—232	198—203 **)	198—220—238
Tropacocain	222—226	135—138	246 u. Z.
Strychnin	258—270 od. Verkohlung	297—310 od. Verkohlung	kein Fp.
Brucin	Verkohlung	264—273 od. Verkohlung	cca. 280 u. Z. od. Verkohlung

Zusammenfassung.

Es wird versucht, auf dem Objektträger mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und Styphninsäure erzeugte Alkaloidfällungen durch die Mikroschmelzpunktbestimmung zu unterscheiden. Obwohl viele Pikrate, Pikrolonate und Styphnate unter Zersetzung und nicht immer gleichmäßig schmelzen, konnte auf Grund der Schmelztemperaturen doch ein Arbeitsgang aufgestellt werden, der in den meisten Fällen planmäßig auf ein einziges oder eine engbegrenzte Zahl von Alkaloiden hinleitet. Zu diesem Zwecke werden die Alkaloide nach der Höhe der Schmelztemperaturen der Pikrate, Pikrolonate und Styphnate in Listen geordnet.

Zur Unterstützung und Sicherung der Analyse werden nach Möglichkeit auch andere mikroskopische Beobachtungen über Form und Aussehen der Fällungen und ihr Verhalten beim Erhitzen herangezogen.

Zur mikrochemischen Trinkwasseruntersuchung.

Von

J. Gangl und A. Waschkau.

Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Wien.

(Eingelangt am 11. März 1937.)

Die mikrochemischen Arbeitsmethoden konnten sich bisher in der Praxis der Trinkwasseruntersuchung nicht durchsetzen. Auch in der Neuauflage des Österreichischen Lebensmittelbuches (Kapitel Wasser) sind für die amtlichen Überprüfungen keine Mikromethoden vorgesehen. Und doch ist gerade für die Trinkwasseruntersuchung die Anwendung von Mikromethoden mit so vielen Vorteilen verbunden wie bei wenig anderen Lebensmitteln.

Die Beurteilung eines Trinkwasservorkommens ist auf den Lokalaugenschein, der chemisch-physikalischen und der bakteriologischen Untersuchung aufgebaut. Ohne Ortsbesichtigung — es soll hier nicht weiter auf die verschiedenen Arten von Trinkwasservorkommen eingegangen werden — ist eine Beurteilung des Wasservorkommens nur in Ausnahmefällen möglich. Der Lokalaugenschein soll womöglich von dem Sachverständigen vorgenommen werden, der die technische Untersuchung durchführt. Da weiterhin die sachgemäße Probeentnahme von größter Bedeutung ist und noch dazu einzelne Untersuchungen gleich an Ort und Stelle durchgeführt werden müssen, soll auch die Wasserentnahme, wenn irgend möglich, durch den Sachverständigen selbst durchgeführt werden. So ist der Sachverständige nicht selten in die Lage versetzt, hintereinander mehrere Ortsbesichtigungen und Probeentnahmen vorzunehmen. Da nun für eine makrochemische Wasseruntersuchung etwa 2 Liter Wasser erforderlich sind, während man bei Anwendung der später zu beschreibenden Mikroverfahren mit etwa 200 ccm das Auslangen finden kann, sind trotz der immer wieder ins Treffen geführten Wertlosigkeit des Untersuchungsmateriales, das in beliebigen Mengen zur Verfügung steht, schon

aus entnahmetechnischen Gründen die Vorteile der Mikromethoden unmittelbar einleuchtend.

Die chemische Trinkwasseruntersuchung verfolgt nicht so sehr das Ziel, die chemische Zusammensetzung irgend einer Wasserprobe als solche unmittelbar kennen zu lernen, sondern ihr Zweck liegt darin, aus dem chemischen Gesamtbild auf den hygienischen Zustand des Wasservorkommens schließen zu können. Nur mittelbar sind in manchen Fällen auch die rein chemischen Eigenschaften eines Wassers in gesundheitlicher Beziehung von Bedeutung. So ist z. B. bekannt, daß sehr weiches, an Sauerstoff und Kohlensäure reiches Wasser in nicht unbedeutendem Ausmaß Metalle angreift, bzw. auflöst. Daher muß in Urgesteinsgegenden und teilweise auch in Sandsteingebieten, wo sich vorwiegend weiches Wasser findet, vermieden werden, das für Trink- und Genußzwecke verwendete Wasser mit Rohren und Behältern aus Blei in Berührung zu bringen, da derartiges Wasser ganz beträchtliche Mengen von Blei zu lösen vermag und unter Umständen schwere Bleivergiftungen verursachen kann. Wesentlich harmloser wirkt sich das Lösungsvermögen bei anderen Metallen wie Zink, Eisen oder Kupfer aus, welch letzteres stellenweise als Ersatzstoff für das leicht zu verarbeitende Blei verwendet wird.

Die Ursache für die Gesundheitsschädlichkeit eines Wassers ist in den meisten Fällen auf seine Verseuchung mit krankheitserregenden Bakterien zurückzuführen. Nun gelingt es aber nur in seltenen Ausnahmsfällen die pathogenen Keime selbst tatsächlich zu erfassen, da ihre Verteilung im Wasser nicht gleichmäßig ist und sie in der kleinen zur Untersuchung gelangenden Wassermenge auch bei einer groben Verseuchung des Wasservorkommens nicht unbedingt vorhanden zu sein brauchen. Hier greift die chemische Untersuchung des Wassers ein, mit deren Hilfe es in der Regel gelingt, Anhaltspunkte über den Reinheitsgrad eines Wassers zu gewinnen.

Der Genauigkeitsgrad der anzuwendenden chemischen Bestimmungsverfahren muß so groß sein, daß die hygienische Auswertung durch Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethoden nicht beeinflußt wird. Ein geringerer Genauigkeitsgrad würde eine einwandfreie Begutachtung unmöglich machen, während eine wesentlich höhere Bestimmungsgenauigkeit als sach-

lich unbegründet und daher überflüssig dann zu verwerfen ist, wenn sie mit einem Mehraufwand an Zeit und Material verbunden ist.

Neue und aussichtsreiche Wege für die mikrochemische Trinkwasseruntersuchung eröffnet die aufschlußreiche Arbeit von C. URBACH[1], der das Stufenphotometer für die Trinkwasseranalyse herangezogen hat. Den meisten Wasseruntersuchungslaboratorien steht aber ein solcher Apparat nicht zur Verfügung.

In der Folge sollen nun Methoden beschrieben werden, die mit den einfachsten Hilfsmitteln durchzuführen sind und die sich bereits in vieljähriger Praxis bewährt haben. Hierbei soll auch auf den Ausbau der Untersuchung am Ort der Entnahme besonderer Wert gelegt werden.

Wegen der Verschiedenheit der zur Verfügung stehenden Hilfsmittel ist bei der Trinkwasseruntersuchung zwischen der Untersuchung im Laboratorium und den chemischen Überprüfungen am Ort der Entnahmestelle zu unterscheiden.

Die Untersuchungen im Laboratorium.

Der Abdampfrückstand: In der Praxis der Trinkwasseruntersuchung spielt die Bestimmung des Abdampfungsrückstandes trotz der zahlreichen Arbeiten, die auf die Unzulänglichkeit des so ermittelten Wertes hinweisen, immer noch eine große Rolle. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes erfolgte bisher ausschließlich makrochemisch, und zwar in der Art, daß 200 bis 500 ccm Wasser in einer Platinschale abgedampft und nach einer gewissen Trocknungszeit gewogen wurden. Über die Art der Trocknung des Rückstandes nach dem Abdampfen des Wassers gehen die Angaben weit auseinander. Daher sind die so bei verschiedenen Stellen erhaltenen Werte eigentlich niemals vergleichbar. Das Österreichische Lebensmittelbuch[2] schreibt vor, daß der Rückstand bei 100° so lange getrocknet wird, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, während TILLMANS[3] eine dreistündige Trocknung

[1] C. URBACH, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. 1937.

[2] Österreichisches Lebensmittelbuch, Bd. III, S. 16 (1917).

[3] BERL-LUNGE, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 2/1, S. 323.

bei 110° empfiehlt. P. Huber[4] schlägt schließlich eine Trocknungstemperatur von 180° C vor.

Bei den in der Tabelle 1 auszugsweise mitgeteilten Versuchen erfolgte die Bestimmung des Abdampfrückstandes nach dem Makroverfahren in der Weise, daß 200 ccm Wasser in einer Platinschale am Wasserbad abgedampft, der Rückstand zwei Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet und hierauf nach dem Abkühlen im Kalziumchlorid-Exsikkator gewogen wurde.

Für die Mikrorückstandsbestimmung hat sich schließlich die Verwendung kleiner Platinschalen mit einem Fassungsraum von etwa 5,5 ccm (Durchmesser: unten 20 mm, oben 25 mm, Höhe 15 mm) bewährt. Die Schälchen passen in die Vertiefungen eines mit Thermometer versehenen Messingblockes, der auf einer elektrischen Heizplatte erwärmt werden kann. Durch die trockene Erhitzung der Schälchen wird das die Gewichtskonstanz unter Umständen beeinflussende Bespritzen der Schalenwände auf dem kochenden Wasserbad vermieden. Durch einen über dem Messingblock angebrachten Trichter wird für gute Luftzirkulation gesorgt, wodurch das Eindampfen und der Trocknungsverlauf bedeutend abgekürzt werden. Die verwendete einfache apparative Anordnung[5] ist aus Abbildung 1 unmittelbar zu ersehen. Durch einen der Heizplatte vorgeschalteten Widerstand läßt sich die gewünschte Arbeitstemperatur leicht einstellen.

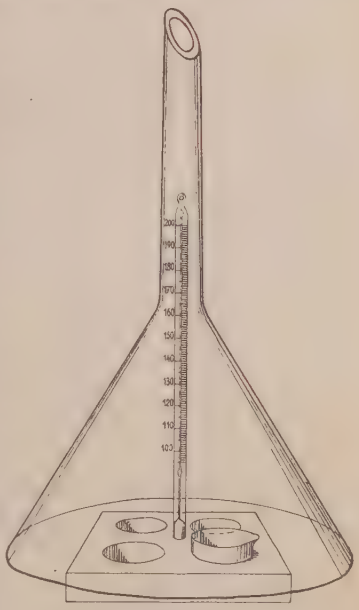


Abb. 1.

Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes werden 5,00 ccm des

[4] Mitteilungen a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, **19**, 156 (1928).

[5] Zu beziehen von Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

zu untersuchenden Trinkwassers in das Platinschälchen gebracht und der Rückstand nach dem Abdampfen zwei Stunden bei 100° getrocknet. Die Schale wird nach dem Abkühlen im Kalziumchloridexsikkator mit einem gut passenden Deckel verschlossen und rasch mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 γ gewogen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 den Ergebnissen des oben beschriebenen Makroverfahrens gegenübergestellt.

Tabelle 1

Abdampfrückstände von Trinkwässern.
(Trocknungstemperatur 100° C).

1	2	3	4	5	6
Nr.	Aus der Analyse berechneter Abdampfrückstand mg/Lt	Makroverfahren (200 ccm)		Mikroverfahren (5 ccm)	
		gefunden mg/Lt	Abweichung v. berechn. Wert in %	gefunden mg/Lt	Abweichung v. berechn. Wert in %
1	148	154	+ 3,8	152	+ 2,7
2	269	287	+ 6,7	284	+ 5,6
3	424	452	+ 6,6	448	+ 5,7
4	443	479	+ 8,1	472	+ 6,5
5	1816	2091	+15,1	2018	+11,1
6	1332	1664	+24,9	1622	+21,8
7	985	1292	+31,2	1246	+26,5

Die Wässer 1—4 enthalten vorwiegend HCO_3' als Anion, Wasser 5 vorwiegend SO_4'' als Anion. Bei den Wässern 6 und 7 ist neben reichlich SO_4'' auch reichlich NO_3' und Cl' als Anion vorhanden.

In der Rubrik 2 ist als angenähert richtiger Abdampfrückstand der aus der analytisch bestimmten Ionensumme errechnete Wert angegeben. Sowohl der nach dem Makro- wie nach dem Mikroverfahren bestimmte Abdampfrückstand bleibt bedeutend über dem aus der Gesamtanalyse berechneten Wert. Da die vorhandenen organischen Verunreinigungen mengenmäßig nur in Ausnahmefällen in Rechnung zu stellen sind, ist die Mehrauswaage bei der Bestimmung des Abdampfrückstandes fast ausschließlich auf mitgewogenes Kristallwasser zurückzuführen. Die Abweichungen zwischen dem errechneten und dem direkt bestimmten Abdampfrückstand sind bei Wässern mit hohem Mineralsalzgehalt (Versuch Nr. 5 und 6) besonders hoch, sie sind aber dem Absolutwert des

Trockenrückstandes keinesfalls proportional (Versuch Nr. 5 und 7).

Die nach dem Mikroverfahren bestimmten Abdampfrückstände sind durchgehend niedriger als die nach der Makromethode ermittelten Werte und entsprechen somit besser der Theorie. Die Differenz zwischen den Makro- und Mikrowerten ist bei hohen Abdampfrückständen besonders hoch, ist aber auch den Absolutwerten des Abdampfrückstandes nicht proportional. Die verschiedenen Oberflächenverhältnisse des Salzrückstandes können somit nicht die ausschließliche Ursache für die aufgezeigten Unterschiede bilden.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird der Abdampfrückstand eines Trinkwassers zu einer Größe, die von der Zusammensetzung seiner Salzkomponente unmittelbar abhängig ist. Der nach dem beschriebenen Verfahren bestimmte Abdampfrückstand kann daher überhaupt nicht oder nur mit größter Vorsicht als Kontrollwert für die Summe der ermittelten Bestandteile herangezogen werden.

Um eine Übersicht über die Einflüsse zu bekommen, die durch die Gegenwart verschiedener Alkali- und Erdalkalisalze bedingt sind, wurden systematische Versuche durchgeführt, die die Bestimmung des Abdampfrückstandes von reinen Salzlösungen mit bekanntem Gehalte zum Gegenstande hatten. Dadurch sollte vor allem die notwendige Trocknungszeit festgestellt und die Verhältnisse studiert werden, unter denen bei der gegebenen Versuchsanordnung zuverlässig das gesamte Kristallwasser abgegeben wird. Die Versuche wurden gleichzeitig zu Vergleichszwecken auch nach dem Makroverfahren durchgeführt. Die Rückstände wurden bei 100°, 120°, 180° durch eine, zwei, vier und acht Stunden getrocknet. Die Wägung des Rückstandes erfolgte in bedeckten Schalen nach Abkühlung über geschmolzenem Chlorkalzium. Die angegebenen Zahlenwerte sind das Mittel aus drei Parallelbestimmungen. Die Tabelle 2, die einen Auszug aus den zahlreichen diesbezüglichen Versuchen darstellt, gibt einen Überblick von den Schwierigkeiten einer exakten und unter allen Umständen reproduzierbaren Rückstandsbestimmung für Trinkwässer. Auch der Trocknungsverlauf kann aus der Tabelle für die angegebene Versuchsanordnung unmittelbar ersehen werden.

Tabelle 2

Abdampfrückstand von

Zugesetztes Salz	Zugesetzte Salzmenge in mg/Lt wasserfreies S.	Trocknungszeit in Stunden	Makroverfahren, verarbeitete Lösungsmenge 200 ccm					
			Trocknungstemperatur 100°		120°		180°	
			gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %
$CaSO_4 . 2H_2O$	209,2	1	259	+ 23,8	222	+ 6,1	215	+ 2,8
		2	255	+ 21,9	221	+ 5,6	214	+ 2.3
		4	250	+ 19,5	221	+ 5,6	214	+ 2,3
		8	234	+ 11,9	219	+ 4,7	213	+ 1,8
$CaCl_2 . xH_2O$	1689,0	1	2626	+ 55,5	1855	+ 9,8	1752	+ 3,7
		2	2583	+ 52,9	1795	+ 6,3	1721	+ 1,9
		4	2516	+ 49,0	1773	+ 5,0	1714	+ 1,5
		8	2408	+ 42,6	1756	+ 4,0	1714	+ 1,5
$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$	1640,9	1	2204	+ 34,3	2150	+31,0	1735	+ 5,7
		2	2182	+ 33,0	2129	+29,7	1711	+ 4,3
		4	2165	+ 31,9	2100	+28,0	1710	+ 4,2
		8	2146	+ 30,8	2025	+23,4	1705	+ 3,9
$MgSO_4 . 7H_2O$	1203,9	1	1583	+ 31,5	1487	+23,5	1389	+15,4
		2	1563	+ 29,8	1472	+22,3	1370	+13,8
		4	1530	+ 27,1	1435	+19,2	1345	+11,7
		8	1492	+ 23,9	1399	+16,2	1315	+ 9,2
$MgCl_2 . 6H_2O$	952,4	1	2051	+115,4	1694	+77,9	1130	+18 6
		2	1948	+104,5	1580	+65,9	1008	+ 5,8
		4	1817	+ 90,8	1470	+54,3	932	— 2,1
		8	1756	+ 84,4	1369	+43,7	912	— 4,2
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	1420,7	1	1484	+ 4,5	1472	+ 3,6	1466	+ 3,2
		2	1476	+ 3,9	1466	+ 3,2	1463	+ 3,0
		4	1470	+ 3,5	1465	+ 3,1	1463	+ 3,0
		8	1469	+ 3,4	1465	+ 3,1	1461	+ 2,8
NaCl	584,5	1	588	+ 0,6	586	+ 0,2	585	+ 0,1
		2	587	+ 0,4	—	—	—	—
		4	585	0,1	—	—	—	—
		8	585	+ 0,1	585	+ 0,1	585	+ 0,1
$NaHCO_3$	840,1	1	533	+ 0,6	531	+ 0,2	530	0,0
	entspr.	2	532	+ 0,4	—	—	—	—
	Na_2CO_3	4	531	+ 0,2	—	—	—	—
	530,0	8	531	+ 0,2	530	0,0	530	0,0

Tabelle 2

reinen Salzlösungen.

Zugesetztes Salz	Zugesetzte Salzmenge in mg/Lt wasserfreies S.	Trocknungszeit in Stunden	Mikroverfahren, verarbeitete Lösungsmenge 5 ccm					
			Trocknungstemperatur 100°		120°		180°	
			gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %
$CaSO_4 . 2H_2O$	209,2	1	244	+ 16,6	220	+ 5,2	213	+ 1,8
		2	237	+ 13,3	220	+ 5,2	213	+ 1,8
		4	234	+ 11,9	219	+ 4,7	213	+ 1,8
		8	229	+ 9,5	218	+ 4,2	212	+ 1,3
$CaCl_2 . xH_2O$	1689,0	1	2472	+ 46,4	1783	+ 5,6	1720	+ 1,8
		2	2368	+ 40,2	1765	+ 3,8	1716	+ 1,6
		4	2296	+ 35,9	1743	+ 3,2	1714	+ 1,5
		8	2228	+ 31,9	1727	+ 2,2	1712	+ 1,4
$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$	1640,9	1	2152	+ 31,1	2092	+27,5	1720	+ 4,8
		2	2129	+ 29,7	2030	+23,7	1705	+ 3,9
		4	2116	+ 29,0	2012	+22,6	1700	+ 3,6
		8	2102	+ 28,1	1996	+21,6	1700	+ 3,6
$MgSO_4 . 7H_2O$	1203,9	1	1538	+ 27,8	1465	+21,7	1344	+11,6
		2	1516	+ 25,9	1420	+18,0	1338	+11,1
		4	1506	+ 25,0	1395	+15,9	1319	+ 9,6
		8	1468	+ 21,9	1387	+15,2	1302	+ 8,1
$MgCl_2 . 6H_2O$	952,4	1	1990	+108,9	1588	+66,7	995	+ 4,5
		2	1856	+ 94,9	1480	+55,4	943	— 1,0
		4	1767	+ 85,5	1312	+37,8	920	— 3,4
		8	1685	+ 76,9	1135	+19,2	904	— 5,1
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	1420,7	1	1470	+ 3,5	1467	+ 3,3	1465	+ 3,1
		2	1467	+ 3,3	1466	+ 3,2	1463	+ 3,0
		4	1466	+ 3,2	1466	+ 3,2	1460	+ 2,8
		8	1466	+ 3,2	1465	+ 3,1	1460	+ 2,8
NaCl	584,5	1	587	+ 0,4	586	+ 0,2	585	+ 0,1
		2	586	+ 0,2	—	—	—	—
		4	585	+ 0,1	—	—	—	—
		8	585	+ 0,1	585	+ 0,1	585	+ 0,1
$NaHCO_3$	840,1 entspr. Na_2CO_3 530,0	1	531	+ 0,2	530	0,0	530	0,0
		2	530	0,0	—	—	—	—
		4	530	0,0	—	—	—	—
		8	530	0,0	530	0,0	530	0,0

Bezüglich der Trocknungstemperaturen ergeben die Untersuchungen, daß, während die Mehrzahl der untersuchten Salze bei 100° noch reichliche Mengen von Kristallwasser enthalten und dies auch bei 120° nur teilweise abgeben, bei einer Trocknungstemperatur von 180° nur mehr Magnesiumsulfat noch einen bedeutenden Kristallwasserrest zurückhält. Beim Magnesiumchlorid tritt bei längerem Erhitzen auf 180° C bereits eine merkliche Zersetzung ein. Im allgemeinen ist Magnesiumchlorid, Kalziumchlorid und Kalziumnitrat in Grundwässern nicht vorhanden, die Gegenwart dieser Salze ist vielmehr ein Hinweis darauf, daß ein Zutritt von Oberflächenwasser stattgefunden hat. Diese drei stark hygroskopischen Salze kommen somit praktisch nur in absolut geringen Mengen in Trinkwässern vor und kann daher ihr Einfluß auf die Bestimmung des Abdampfrückstandes vernachlässigt werden. Hingegen kann Magnesiumsulfat und Kalziumsulfat in größerer Menge in Trinkwässern gefunden werden. Der Einfluß dieser beiden Salze ist für die Erreichung der Gewichtskonstanz oder der Übereinstimmung des ermittelten Trockenrückstandes mit dem Wert, der auf Grund der Analyse der gelösten Einzelbestandteile errechnet wurde, von ausschlaggebender Bedeutung. Bei Wässern mit einem vorwiegenden Gehalt an Natriumsulfat oder Natrium- und Kalziumkarbonat, bzw. Bikarbonat wird der praktisch ermittelte Abdampfrückstand gut mit dem theoretisch errechneten Wert übereinstimmen.

Die bei einer Trocknungstemperatur von 180° für den Abdampfrückstand erhaltenen Werte entsprechen am besten dem tatsächlichen Gehalt des Wassers an gelösten Stoffen. Bedenken wegen der bei dieser Temperatur etwa gegebenen Verflüchtigungsmöglichkeit vorhandener organischer Substanzen können wegen der Seltenheit solcher Fälle bei der Trinkwasseruntersuchung nicht ausschlaggebend sein. Daher ist ganz allgemein für die Bestimmung des Abdampfrückstandes in Trinkwässern die Trocknung bei 180° zu empfehlen.

Die nach dem Mikroverfahren gefundenen Werte liegen bedeutend günstiger als die Makrowerte. Die Trocknungszeit ist bei der Mikrobestimmung wesentlich verkürzt. So wird in der Regel bei einer einstündigen Trocknung nach dem Mikroverfahren dasselbe Resultat erzielt, das bei der Makromethode nach achtstündigem

Trocknen erreicht wird. Weiters ist noch zu bedenken, daß, abgesehen von der Materialersparung und Arbeitsvereinfachung, für das Abdampfen von 200 ccm am Wasserbad etwa zwei Stunden erforderlich sind, während die 5 ccm Wasser bei der Mikromethode in kaum 15 Minuten abgedampft werden können.

Aus den angeführten Gründen wird als Standardmethode für die Trinkwasseranalyse das beschriebene Mikroverfahren in folgender Ausführung vorgeschlagen.

5 ccm Wasser werden in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand eine Stunde bei 180° C getrocknet. Nach dem Abkühlen über geschmolzenem Chlorkalzium wird das verschlossene Schälchen mit einer Genauigkeit von $\pm 5\,\gamma$ gewogen.

Das angegebene Verfahren wurde nunmehr durch drei Jahre bei den praktischen Trinkwasseruntersuchungen im Vergleich mit der nach dem Codex alimentarius austriacus vorgeschriebenen Makromethode angewendet. Hiebei hat sich die Brauchbarkeit, bzw. die Überlegenheit des Mikroverfahrens gegenüber dem Makroverfahren erwiesen. Tatsächlich gestattet der nach dem Mikroverfahren bestimmte Abdampfrückstand in nahezu allen Fällen einen Rückschluß auf die Richtigkeit der auf analytischem Wege gefundenen Ionensumme. Nur bei magnesiumsulfatreichen Wässern enthält der Trockenrückstand noch größere Mengen von gebundenem Wasser. Da Magnesiumsulfat hygroskopischer ist als Kalziumchlorid, soll man es nicht im Kalziumchloridexsikkator zur Abkühlung bringen, doch kann wegen dieses Ausnahmefalles von der eingeführten und üblichen Verwendung von Kalziumchloridexsikkatoren nicht abgesehen werden.

In der Tabelle 3 wird eine Versuchsreihe wiedergegeben, bei der die Abdampfrückstände zweier in ihrer Zusammensetzung sehr stark differenten Trinkwässer nach dem Makro- und Mikroverfahren und bei verschiedenen Trocknungstemperaturen und Trocknungszeiten bestimmt wurden. Während beim Wasser Nr. 1 trotz des hohen Absolutwertes für den Trockenrückstand der praktisch ermittelte mit dem theoretisch errechneten Wert gut übereinstimmt, ist beim Wasser Nr. 2 der praktisch gefundene Trockenrückstand um nahezu 10% zu hoch. Dieses zweite Was-

ser hat einen auffallend hohen Gehalt an Magnesiumsulfat. Der Vergleich zwischen Makro- und Mikroverfahren fällt zugunsten der Mikromethode aus.

Die angeführten Untersuchungsergebnisse geben die Berechtigung, das beschriebene Mikroverfahren zur Aufnahme für die Neuauflage des Österreichischen Lebensmittelbuches zu empfehlen.

Tabelle 3.

Einfluß verschiedener Trocknungstemperaturen auf den Abdampfrückstand zweier Wässer.

Nr.	Aus der Analyse berechneter Abdampfrückstand mg/Lt	Trocknungszeit in Stunden	Makroverfahren, verarbeitete Wassermenge 200 ccm					
			Trocknungstemperatur 100°		120°		180°	
			gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %
1	1808 mg/Lt	1	1954	+ 8,1	1925	+ 6,5	1865	+ 3,2
		2	1944	+ 7,5	1920	+ 6,2	1857	+ 2,7
		4	1940	+ 7,3	1911	+ 5,7	1850	+ 2,3
		8	1933	+ 6,9	1899	+ 5,0	1844	+ 2,0
2	530 mg/Lt	1	638	+20,4	608	+14,7	592	+11,7
		2	630	+18,9	603	+13,8	587	+10,8
		4	620	+17,0	600	+13,2	585	+10,4
		8	609	+14,9	596	+12,5	582	+ 9,8

Nr.	Aus der Analyse berechneter Abdampfrückstand mg/Lt	Trocknungszeit in Stunden	Mikroverfahren, verarbeitete Wassermenge 5 ccm					
			Trocknungstemperatur 100°		120°		180°	
			gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %	gefunden mg/Lt	Abweichung in %
1	1808 mg/Lt	1	1936	+ 7,1	1915	+ 5,9	1856	+ 2,7
		2	1932	+ 6,9	1908	+ 5,5	1844	+ 2,0
		4	1930	+ 6,7	1900	+ 5,1	1839	+ 1,7
		8	1927	+ 6,6	1880	+ 4,0	1833	+ 1,4
2	530 mg/Lt	1	629	+18,7	600	+13,2	585	+10.4
		2	621	+17,2	597	+12,6	584	+10,2
		4	614	+15,8	593	+11,9	581	+ 9,6
		8	607	+14,5	590	+11,3	578	+ 9,1

Wasser Nr. 1 enthält vorwiegend $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, und $So_4^{\prime\prime}$ — Ionen neben mäßigen Mengen $HCO_3^{\prime}$ — Ionen. $KMnO_4$-Verbrauch zur Oxydation: 11. 2 mg/Lt.

Wasser Nr. 2 enthält vorwiegend $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{\prime\prime}$ — Ionen neben HCO_3 und reichlicheren Mengen von $NO_3^{\prime}$ und $Cl^{\prime}$ — Ionen. $KMnO_4$-Verbrauch zur Oxydation: 4.3 mg/Lt.

A Modification of Colorimetric Determination of Silicic Acid in the Presence of Iron, Phosphorus and Fluorine.[1]

By

I. P. Alimarin and V. S. Zverev.

The All-Union Scientific Research Institute of Economic Mineralogy, Moscow.

(Eingelangt am 8. Februar 1937.)

The colorimetric methods for determining silicic acid, due to their great sensitivity, are used chiefly in biological chemistry, and in this connection have been developed for an analysis of animal and vegetable tissues, water, soil extracts, etc. As to analyses of minerals and technological products, these methods, unfortunately, have not as yet received a sufficiently wide application, although everything favours their possible use, due to their rapidity and accuracy.

The reason preventing this method from being applied to the analysis of inorganic substances lies partly in the difficulties produced by the influence of foreign elements upon the coloured compound of silicon. Investigations of recent years have shown the possibility of eliminating this influence and led us to hope that the colorimetric determination of silicon will receive a wider application in mineralogical, geochemical and technological investigations than it has had up to the present.

At present one colour reaction for silicic acid ion is known, which is used by chemists for colorimetric determination. This reaction is based on the formation of a heteropolyacid as a result of an interaction of the silicic acid ion and the molybdate ion. This compound is readily soluble in water and is of an intense lemon-yellow colour.

The composition of the complex compound formed is expressed according to Rosenheim by the formula $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot n\,H_2O$; the recent X-ray and chemical investigations of heteropolyacids.

[1] Translated from Russian by A. S. Brashnina.

however, made by J. W. Illingworth and J. F. Keggin (1), have shown the compound to have a somewhat different composition, namely $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot n\,H_2O$.

The molybdenum present in the silicomolybdic complex, unlike molybdates, is easily reduced with the formation of intensively blue coloured compounds of the lower degrees of oxidation of molybdenum (molybdenum blue). This property of the silicomolybdic complex may be used for a quantitative colorimetric determination of silicic acid.

The chief disadvantage of all these methods lies in the fact that, like silicon, phosphorus, germanium and arsenic also form coloured compounds with ammonium molybdate; moreover, the blue solutions formed upon the reduction are very sensitive to foreign substances as a result of which their shade is changed. The presence of some foreign ions, as those of iron, vanadium, tungsten and fluorine, also interferes with the determination.

Hence most of the recent work is devoted to a discussion of the influence of interfering materials. Detailed critical investigations in this field are presented in the works of L. A. Thayer (2), Němec, Lanik and Koppová (3), and M. C. Schwartz (4).

The present paper is devoted to a study of the influence of interfering materials, chiefly phosphate, iron and fluorine ions, as well as to the methods for eliminating this interference in colorimetric determination of silicic acid by the method of Diénert and Wandenbulcke (5), which, in its various modifications, is at present the one most widely used.

Experimental Work.

A Colorimetric Determination of Silicic Acid by the Method of Diénert and Wandenbulcke.

In experimental work the authors have used the following conditions for colorimetric determination, recommended by Diénert and Wandenbulcke (5), and by Atkins (6).

A 0.2 g. sample of pure quartz was fused in a platinum crucible with sodium carbonate, and the melt produced was dissolved in 1 l. of water. Varying amounts of a standard Na_2SiO_3 solutions were placed in a 100 ml. flask, 2 ml. of a 10% freshly prepared ammonium molybdate for each 5 mg. of SiO_2 were added, as well

as 4 drops of 50% (by volume) sulphuric acid, in order to bring the p_H to about 1.2—2.0. The solution prepared was diluted with water to the mark, shaken, and after 10 minutes matched against the solution tested in HEHNER cylinders or DUBOSCQ colorimeter.

The yellow-coloured solutions prepared by this method were used as standards for matching all other solutions, in which the conditions of determination were varied. Instead of the unstable Na_2SiO_3 solutions a picric acid solution was also used, for which purpose an about 30 mg. sample of reagent, re-crystallized from benzene and dried up in vacuum, was dissolved in 1 l. of water, after which the solution prepared was standardized against a coloured solution of the silicomolybdic complex.

In making the determinations the authors have tried to make the intensities of colorations of the solutions compared as closely approach each other as possible.

In addition, the authors have provided for the possibility of the SiO_2 from the glass passing into solution, as well as the SiO_2 contained of the reagents and distilled water, by carrying out blank tests.

The Limitations of a Colorimetric Determination of Silicic Acid.

ATKINS (6) has found that matching the colours is possible with a concentration of 0.15—0.20 mg. per liter: however, with such a low concentration of SiO_2 a comparison of a very faintly yellow solutions by the eye becomes difficult and inaccurate. The authors have found from experience that the lowest ultimate concentration of silicic acid, allowing of accurately matching yellow solutions, is equal to about 1 p.p.m., or 1 mg. SiO_2 in a liter.

The upper ultimate concentration corresponds to 50 mg. of SiO_2 in a liter. It does not mean however, that it would be impossible to obtain a greater intensity of colour, but with a concentration above 50 mg. of SiO_2 in a liter the colour produced is not proportional to the concentration of silica, as shown by authors.

The statement of H. SWANK and M. MELLON (7) as to the possibility of a precise colorimetric determination of SiO_2 in solutions, containing up to 75 p.p.m. of SiO_2, seems to be doubtful.

The upper limit is determined also by the fact that upon

acidulation of concentrated solutions colloidal silicic acid may be formed, which does not react with ammonium molybdate.

The colloidal silicic acid may be converted into the soluble state by adding a small amount of NaF (F. Pavelka and H. Morth) (8) or by heating the solution during an hour on a water bath with 0.2 g. of $NaHCO_3$ (5) or NaOH and by a repeated acidulation. It may be noted here that this property permits one to determine the soluble form of silicic acid in the presence of the insoluble.

Thus, by this method, when using a 1 g. sample and dissolving it in 50 ml. 0.005 per cent of SiO_2 may be determined. With lesser amounts either the sample should be increased, or the method of reducing the yellow complex used.

By reducing the sample to 0.25 g. and increasing the volume of the solution to 500 ml., the authors succeeded in determining up to 5 per cent of SiO_2 with an accuracy within $\pm$ 0.02 per cent.

The Influence of Time, Temperature and Concentration of Hydrogen Ions upon the Formation of the Silicomolybdic Complex.

According to Diénert and Wandenbulcke, the intensity of the yellow colour after the addition of ammonium molybdate at room temperature is increasing during the first ten minutes and remains constant for three hours.

Thayer considers the colour to be constant after 10 minutes, while Němec and his co-workers propose to begin the colorimetric determination after 5 minutes. Swank and Mellon think that after 5 minutes the colour attains its maximum and remains stable for 30 minutes. Our observations have shown 10 minutes to be quite sufficient for the development of the maximum coloration; a more intense and constant colour, however, is produced when the solution is heated on a water bath to 50—60° during five minutes. Solutions coloured in this way did not show any change of intensity after 24 hours.

The acidity of the solution in this determination is of great importance. As shown by Thayer (2), the maximum coloration of silicic acid solutions is obtained with a lower concentration of hydrogen ions than the one required for producing the maximum

colouring of phosphate solutions (p_H 1.5—2.0) is quite sufficient to bring about the maximum coloration of silicomolybdate.

According to M. C. SCHWARTZ (4), the maximum coloration is attained with p_H 1.1; a further decrease of acidity produces a fading of the colour. The author's experiments have shown that a variation of hydrogen ion concentration within 1—2 is of a lesser importance than the successive order in adding the reagents.

By introducing into the solution highly dissociated mineral acids: H_2SO_4, HNO_3, HCl in excess, previous to adding ammonium molybdate, we very often failed to obtain a coloured complex.

If, on the other hand, the excess of acid was added to a coloured solution previously prepared in a feebly acid medium, the intensity of the colour was decreased, but for a complete discoloration a considerably greater amount of acid was required than in the first case. This observation points to a certain stability of the silicomolybdic complex formed with regard to the concentration of hydrogen ions; hence, when making the determinations ammonium molybdate should be added first, and then the acid gradually introduced.

Boric and acetic acids do not exert any perceptible influence. Acetic acid may be introduced both previous and subsequent to the addition of ammonium molybdate. Table 1 presents the results of a colorimetric determination of SiO_2 in an acetic acid and sulphuric acid medium, the acid being introduced before the addition of ammonium molybdate.

The excess of mineral acid in the solution tested may be eliminated by adding a buffer solution of sodium acetate and acetic acid.

Table 1.

Influence of Acids on the Results of SiO_2 Determination.

SiO_2 taken	SiO_2 found	Volume of solution ml.	Acid.	
0.0104	0.0106	100	2 ml. CH_3COOH	98%
0.0104	0.0104	100	2 ml. CH_3COOH	98%
0.0052	0.0052	100	2 ml. CH_3COOH	98%
0.0026	0.0026	100	2 ml. CH_3COOH	98%
0.0026	0.0026	100	2 ml. CH_3COOH	98%
0.0026	0.0021	100	0.6 ml. H_2SO_4	50%
0.0026	0.0000	100	1 ml. H_2SO_4	50%
0.0026	0.0000	100	1 ml. H_2SO_4	50%

Thus, when determining silicic acid in $BeSO_4$ and in beryllium hydroxide after dissolving it in sulphuric acid, no coloration was produced with ammonium molybdate due to a hydrolysis of this salt in water, but upon adding a buffer mixture, consisting of 2 g. of sodium and 2 ml. of 98 per cent. acetic acid, the colour would immediately appear.

The Influence of Foreign Elements.

The ions of alkaline and alkaline-earth metals, as well as of aluminium (17) and beryllium, do not interfere with the determination. Tungsten and vanadium do interfere, the former decreasing the intensity of the colour, due to the formation of a more stable colourless silicotungstic complex, and the latter, increasing it (3).

The reducing agents—ferrous salts, nitrous acid, organic substances reduce molybdenum partly or completely in the silicomolybdic complex. Therefore previous to adding ammonium molybdate, the reducing agents should be oxidized either by nitric acid, or by potassium permanganate, the excess of which is destroyed by boiling with a few drops of hydrochloric acid.

The influence of iron. Iron, as shown by Diénert and Wandenbulcke, does not exercise any marked influence if its quantity is not in excess of 20 mg. per liter.

To remove greater amounts a number of methods have been suggested, as for instance: precipitation of iron with ammonia, sodium hydroxide precipitation in the form of phosphate in an acetic acid medium, the excess of phosphorus being subsequently removed with calcium chloride (Thayer), precipitation of iron and phosphorus with a magnesia mixture (King) (9, 10) and other modifications, described by Schwartz (4) and Liebknecht, Gerb and Bauer (11). All these methods of separation, however, are imperfect and involve a partial loss of silicic acid.

The best results were obtained by the authors by fusing the substance with sodium carbonate and leaching the melt with a sodium carbonate solution, all of the iron remaining in the residue, and all of the silicic acid passing into the solution.

The influence of phosphates. The work of Atkins (6, 12) has shown that a solution, containing 0.1916 g. of P_2O_5

per liter, yields a colour, corresponding to 0.31 mg. SiO_2 in a liter; a solution of 100 mg. of P_2O_5 per liter produces a colour of 0.30 mg. of SiO_2 in a liter, and 0.50 mg. of P_2O_5, 0.08 mg. of SiO_2; hence, he arrives at the conclusion that the influence of phosphorus may be neglected.

THAYER has found that with an increase in the concentration of P_2O_5 the intensity of coloration also increases, reaching its maximum at 60 mg. P_2O_5 per liter; a further increase of P_2O_5 produces a decrease of intensity of the colour, and upon the introduction of more than 100 mg. of P_2O_5 per liter the solution is discoloured.

According to P. KRUMHOLZ (13), the process of discoloration is explained by the formation, in the presence of the excess of P_2O_5, of a stable colourless heteropolyacid with a probable composition $H_3PO_4.9\ MoO_3$.

Thus the statement of ATKINS is true only within a certain range.

To eliminate the influence of phosphorus several methods have been suggested:

1) Precipitation of phosphorus with a magnesia mixture (KING);

2) precipitation of phosphorus with calcium chloride (THAYER); however, as shown by the investigations of NĚMEC, LANIK and KOPPOVÁ the methods of precipitation involve a partial coprecipitation of the silicic acid with the precipitate;

3) ISAACS (14) has succeeded in obtaining a coloration only with silicic acid by substituting acetic acid for sulphuric acid; BERTRAND (15) rejects this method, pointing out the fact that in the presence of acetic acid the coloration is produced also by phosphorus, in the latter case only a longer period of time being required;

4) F. FEIGL (16) proposes to detect silicic acid in the presence of phosphoric acid, adding oxalic acid to the solution; then the phosphomolybdic acid is decomposed, the silicomolybdic remaining.

NĚMEC and his co-workers for the same purpose uses citric acid, which he introduces in an amount of 5 ml. of 1 per cent solution per 100 ml. previous to adding ammonium molybdate.

As shown by our investigations, no coloration from phosphoric

and silicic acids is produced in the presence of oxalic, citric and tartaric acid. But if these acids are added after the formation of the colored compound, the yellow colour from phosphoric acid is destroyed almost in an instant, while that produced by silicic acid persists during several hours, the least effect upon the silicic complex being exercised by tartaric acid. A comparison of two similarly prepared solutions, to one of which 1 ml. of a saturated of tartaric acid had been added, showed a full coincidence of coloration, and only after 24 hours a partial discoloration was observed in a solution containing tartaric acid. This method may be successfully applied to a determination of silicic acid in the presence of small quantities of phosphoric acid.

The statement of THAYER, that upon adding an excess of phosphate ion (over 100 mg. of P_2O_5 per liter), the colour of the phosphomolybdic complex disappears, while that of the silicomolybdic complex persists (probably due to the existence of only one yellow silicomolybdic complex, as distinguished from phosphorus, which is capable of forming a coloured and colorless heteropolyacid), has enabled the present writers to suggest a new modification of the method for a colorimetric determination of silicic acid in the presence of phosphorus and iron.

A Modification of SiO_2 Determination in the Presence of Phosphorus and Iron.

The modification proposed may be briefly outlined as follows: to a feebly acid solution, containing silicon, phosphorus and iron, sodium acetate is added in an amount necessary for the neutralization of the mineral acid, as well as 2 ml. of 98 per cent acetic acid; then for every 5 mg. of SiO_2 10 ml. of a 10 per cent ammonium molybdate solution are added (in the presence of large amounts of phosphorus the quantity of molybdate is increased, with a view of having it in excess). The solution is heated to 50—60° during 5 minutes, and after cooling and diluting 1 ml. of H_3PO_4 is added (sp. gr. 1.7); adding an excess of H_3PO_4 causes a decoloration of the yellow complex of phosphorus, and the solution of the precipitate.

The iron present forms a non-dissociated phosphate, which does not interfere with the determination. The coloured solution is

diluted with water to 100 ml. The colour is compared against the standard solution of Na_2SiO_3 treated by the same method. Under these conditions the colour does not lose its intensity for 30 minutes.

As shown in Table 2, the results of the determinations differ little from those of the gravimetric analysis. If to the standard solution the same amount of H_3PO_4 is added, the errors are still further decreased.

Table 2.

Results of Eliminating the Interference of Iron Ion with Phosphoric acid.

SiO_2 taken, g	Fe_2O_3 taken, g	H_3PO_4 taken, ml.	SiO_2 found g
0.0100	—	—	0.0100
0.0100	—	—	0.0106
0.0100	0.0030	1	0.0104
0.0100	0.0030	1	0.0100
0.0100	0.0300	1	0.0104
0.0100	0.0300	2	0.0098
0.0100	0.0600	2	0.0096
0.0100	0.0600	2	0.0094
0.0100	0.0900	2	0.0096

From the experiments of THAYER, the intensity of the colour in the presence of a large excess of phosphorus falls below the actual quantity of SiO_2 introduced; it is accounted for by the fact that for his experiments he used a solution of Na_2HPO_4, which, having a feebly alkaline reaction, neutralized the 5 drops of the 10 per cent H_2SO_4 added and lowered the concentration of hydrogen ions to such an extent that the complex did not form quantitatively.

The influence of fluorides. With a simultaneous presence of silicic acid and of fluoride in acid solution no silicomolybdic complex is formed, since fluorine gives a more stable compound — $H_2[SiF_6]$.

The ability of fluorine to give a number of similar complex compounds of a different stability also with other elements, as e. g. $H_2[SiF_6]$, $H[BF_4]$, $H_2[BeF_4]$, $H_3[AlF_6]$, $H_3[FeF_6]$, $H_2[SnF_6]$, $H_2[ZrF_6]$, etc., was used by the authors to expel the silicic acid from the hydrofluosilic acid formed.

Upon the introduction of an excess of boric acid the following reaction should take place:

$$2\ H_2[SiF_6] + 3\ H_3BO_3 \rightleftarrows 2\ H_2SiO_3 + 3\ H[BF_4] + 3\ H_2O.$$

However, as shown by our experiments, such a substitution does not go to completion.

In Table 3 the results are given of a colorimetric determination of SiO_2 in the presence of NH_4F and H_3BO_3.

Table 3.

Results of Eliminating the Interference of Fluorine Ion with Boric Acid.

SiO_2 taken g	F added, g	H_3BO_3 added, g	SiO_2 found, g
0.0520	—	—	0.0520
0.0520	—	—	0.0500
0.0520	0.0950	—	0.0205
0.0520	0.0950	0.5	0.0250
0.0520	0.2850	1.0	0.0260

Aluminium gives a more stable complex compound with flourine, as a result of which, being added in excess to a solution, containing $H_2[SiF_6]$, it combines with all of the fluorine, according to the following reaction:

$$H_2[SiF_6] + AlCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + H_3[AlF_6] + 3\ HCl.$$

A similar action is exercised by beryllium salts. Table 4 shows the influence of aluminium upon the results of the determination of SiO_2 in the presence of fluorine.

It should be noted here that the statement of SCHWARTZ concerning the influence of aluminium upon the results of colorimetric determination of SiO_2 is true only for his conditions of analysis and cannot be extended to the other cases.

The authors' experiments and the recent detailed investigations of K. A. VASILIEV and O. D. BARINOVA (17) on the colorimetric determination of silicon in metallic aluminium alloys, carried out at the Aluminium-Magnesium Institute in USSR, have shown that aluminium does not interfere.

VASILIEV and BARINOVA have found that solutions containing 44 mg. of SiO_2 in 1 l. in the presence of Al_2O_3 in amounts up to

2.5 g per liter, do not affect the intensity of the colour if a sufficient amount of ammonium molybdate has been added. The discrepancy with the data of SCHWARTZ is explained by the fact that this latter investigator studied the influence of aluminium upon the determination of SiO_2 not with pure aluminium salts, but with boiler water in the presence of phosphate ion, which had been previously removed with calcium chloride. which involved a partial loss of silicic acid.

Table 4.

Results of Eliminating the Interference of Fluorine Ion with Aluminium Chloride.

SiO_2 taken g	F added g	$AlCl_3$ g	SiO_2 found g
0.0104	—	—	0.0105
0.0104	0.0362	—	0.0093
0.0104	0.0362	—	0.0093
0.0104	0.0724	—	0.0080
0.0104	0.0724	—	0.0080
0.0104	0.1810	—	0.0026
0.0104	0.1810	—	0.0025
0.0104	0.1810	1	0.0102
0.0104	0.1810	1	0.0103
0.0104	0.1810	1	0.0104
0.0104	0.543	3	0.0114
0.0104	0.543	3	0.0106

Small amounts of fluorine practically do not interfere with a quantitative determination of silicic acid, while in the presence of large amounts of fluorine the determination is carried out as follows.

Modifications, suggested for SiO_2. Determination in the Presence of Fluorine.

A sample of the solution to be tested, containing silicon and fluorine, is placed in a platinum dish, after which 1 g. of sodium acetate, 2 ml. of 98% acetic acid and 1—2 g. of $AlCl_3$ are added, as well as 10 ml. of 10% ammonium molybdate for each 5 ml. of SiO_2. The solution is stirred, heated on a water bath to 50—60° C during 5 minutes, transferred to a 100 ml. flask, cooled, and upon

diluting with water to the mark, matched against a standard solution of Na_2SiO_3, treated in a similar way.

If the fluoride tested is insoluble in water, it may be previously dissolved in 10 ml. of 10% $AlCl_3$, after which, by adding the other reagents in the succession shown, a yellow colour may be produced.

Summary.

1. The paper presents a description of the new modifications of the method for eliminating the influence of interfering elements — iron, phosphorus and fluorine, — in the determination of silicic acid by the method of Diénert and Wandenbulcke.

2. The presence of large amounts of mineral acids or of their salts liable to a hydrolytic splitting, interferes with the determination, and in such cases it is recommended to add sodium acetate and acetic acid to the solution to be tested.

3. It is proposed to eliminate the influence of phosphorus and iron by adding to the coloured solution an excess of phosphoric acid, which, destroying the coloration of the phosphomolybdic complex, does not affect the intensity of the silicomolybdate and, in addition, combines with the iron to form a colourless non-dissociated phosphate.

4. The coloration of phosphomolybdate may be also eliminated by an addition of tartaric or citric acid.

5. The influence of the fluorine ion is eliminated by in introducing aluminium chloride into the solution, which makes possible the determination of SiO_2 in fluorine-bearing substances.

6. These modifications are specially valuable for a detection and determination of small amounts of silicic acid in fluorine salts and products of the electrolytic production of light metals and commercial phosphoric acid.

Literature cited.

1 Illingworth, J. W. and Keggin, J. F., J. Chem. Soc., London, May, 575 (1935).
2. Thayer, L. A., Ind. Eng. Chem., An. Ed., **2**, 276 (1930).
3. Nêmec, A., Lanik, J. and Koppová, A. Z., Anal. chem., **83**, 428 (1931).
4. Schwarz, M. C., Ind. Eng. Chem., An. Ed., **6**, 364 (1934).

5. Diénert, F. and Wandenbulcke, F., Compt. rend., **176**, 1478 (1923); J. Chem. Soc., **124**, 11, 507 (1923).
6. Atkins, W., J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom., **13**, 154 (1923); ibid. **14**, 89 (1926).
7. Swank, H. W. and Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., An. Ed., **6**, 348 (1934).
8. Pavelka, F. and Morth, H., Mikrochemie, **16**, 239 (1935).
9. King, E. J. and Lucas, C. C., J. Amer. Chem. Soc., **50**, 2395 (1928).
10. King, E. J., Ind. Eng. Chem., An. Ed., **3**, 117 (1931).
11. Liebknecht, O., Gerb, L. and Bauer, E., Z. angew. Chem., **44**, 860 (1931).
12. Atkins, W. and Wilson, E., Biochemical J., **20**, 1223 (1926); C. A., **21**, 1778 (1927).
13. Krumholz, P., Z. anorg. allg. Chem., **212**, 97 (1933).
14. Isaacs, M. L., Bull. Soc. chim. biol., **6**, 157 (1924).
15. Bertrand, Bull. Soc. chim. biol., **6**, 656 (1924).
16. Feigl, F., Z. anal. Chem., **74**, 389 (1928); **77**, 299 (1929).
17. Vasiliev, K. A. and Barinova, O. D., Colorimetric Determination of Silica in Metallic Aluminium and its Alloys. „Zavodskaya Laboratoria", No. 10, 1163 (1935), (USSR.).

On Colorimetric Determination of Cobalt in Metallic Nickel.

By

J. J. Lurie and **M. J. Troitzkaya.**

Institute of Non-Ferrous Metals, Moscow.

(Eingelangt am 12. Februar 1937.)

For the colorimetric determination of cobalt a number of methods have been suggested, using the colour reactions which cobalt gives with some reagents, as, e. g., dimetylglyoxime [1], potassium thiocyanate and ether [2], ammonium thiocyanate and acetone [3], α-nitroso-β-naphthole [4].

Of these methods especially sensitive are those based on Feigl's

[1] S. A. Barley and F. B. Holart, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 492 (1921).

[2] J. W. Mellor, Trans. Cer. Soc. England, 8, 132 (1908).

[3] E. S. Tomula, Z. analyt. Chem., **83**, 6 (1931); I. Kolthoff, Mikrochemie, 8, 176 (1930).

[4] E. E. Jones, Analyst, **43**, 317 (1918); F. W. Attack, J. Soc. Chem. Ind., **34**, 641 (1915).

reaction: cobalt salts with thiocyanates in the presence of alcohols aldehydes and ketones produce an intense blue coloration.

According to FEIGL[5], this coloration is produced by the formation of solvates of a complex thiocyanate $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ with the above organic compounds.

Of the colorimetric methods using the reaction of VOGEL[6] the greatest interest is given to the methods using acetone since they eliminate the necessity of a repeated extraction of the cobalt-thiocyanate complex as it is the case in using ether and amyl alcohol.

But the acetone method, according to FEIGL's data, requires the nickel content to be not more than 200 times as great as that of cobalt, while in metallic nickel, particularly in its pure grades, the Ni : Co ratio is 500 : 1 and more.

Metallic nickel, moreover, contains iron and copper which also interfere with the colorimetric determination. Our purpose was, therefore, to find conditions under which the interfering influence of iron, copper and large quantities of nickel should be eliminated.

With this object in view we have made a study of the action of sodium pyrophosphate upon salts of cobalt and nickel in the presence of acetone and ammonium thiocyanate.

Experimental.

When sodium pyrophosphate is added to solutions of nickel or cobalt salts coloured solutions are produced: yellow-green in the case of a nickel salt, and blue-violet in the case of a cobalt salt.

If to each of these solutions an equal volume of acetone is added, a yellow-green (nickel) and blue-violet (cobalt) precipitate is formed. If the violet precipitate of the cobalt compound is filtered off, no cobalt is found in the filtrate by applying VOGEL's reaction: pyrophosphate produces a complete precipitation of cobalt. But if to the solution with the precipitate, without filtering it, ammonium thiocyanate is added, a part of the cobalt passes from the precipitate to the water-acetone solution in the form of $(NH_4)_2Co(CNS)_4$. It follows, therefore, that ammonium

[5] F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion.

[6] VOGEL, Ber. dtsch. Chem. Ges. **12**, 2314 (1879).

thiocyanate partly extracts cobalt from its combination with pyrophosphate.

When treating with sodium pyrophosphate and ammonium thiocyanate a solution containing both nickel and cobalt in a weakly acid medium, upon the addition of acetone two layers are formed: the lower, heavy one, containing mainly nickel, and the upper water-acetone layer, blue-colored and containing cobalt. If the upper layer is removed and a fresh portion of the acetone-water mixture is added to the residue, a certain additional amount of cobalt will pass into the solution.

Thus it is seen that cobalt reacts both with pyrophosphate and with thiocyanate. The degree of completeness of the passing of cobalt into the water-acetone layer depends on the amounts of these salts. The amount of pyrophosphate should be as little as possible, while that of ammonium sulphocyanate should be such that the cobalt content in the lower layer would be practically equal to zero. It was the finding out of such conditions that constituted the object of our work.

In our experiments we used 1) a standard cobalt chloride solution, 1 ml. of which contained 0.1 mg. of cobalt, and 2) a standard nickel chloride solution containing 7,5—8,0 mg. of nickel in 1 ml.

To prepare the latter solution, the commercial chemically pure nickel salt had to be purified from cobalt. The nickel salt was dissolved in water, nickel precipitated with dimethylglyoxime, the precipitate dissolved in hydrochloric acid, precipitated again with dimethylglyoxime, the precipitate ignited to NiO and dissolved in HCl.

Measured amounts of these two solutions were mixed and treated with pyrophosphate, thiocyanate and acetone. The experiments showed that if the content of thiocyanate was five times that of pyrophosphate, the cobalt practically fully passed into the water-acetone layer, while nickel, even if passing partly into the upper layer, did not interfere with the colorimetric determination of cobalt.

The solution should be neutral. In an acid solution the acetone layer becomes green; it seems that in the presence of acid a greater amount of nickel passes from the lower heavy layer into

the upper layer. If the solution is alkaline, a blue colour of the ammoniacal nickel complex is produced.

To try the results obtained, we made, simultaneously with the colorimetric determination in the presence of nickel also colorimetric determinations in its absence, subsequent to a preliminary separation of cobalt with α-nitroso-β-naphthole. To secure a more complete separation of cobalt, by means of this reagent 6 mg. of iron in form of $FeCl_3$ were introduced into the solution. The presence of iron could not affect the colorimetry of cobalt with pyrophosphate and acetone.

The results obtained in the analysis of mixtures of 0,1 g. of Ni with varying amounts of Co, upon the addition of 1 g. of sodium pyrophosphate and 5 g. of ammonium thiocyanate, are presented in Table 1.

Table 1

Cobalt introduced	Cobalt found by direct colorimetry in the presence of 0.1 g Ni	Cobalt found by colorimetry after the separation with α-nitroso-β-naphthol
g	g	g
0.0002	0.00018 0.00018 0.00020 0.00018	0.00018 0.00018 0.00020 0.00020 0.00018 0.00020 0.00020 0.00020
0.0004	0.00040 0.00038	0.00040 0.00040 0.00040
0.0001	0.0001 0.0001	0.0001 0.0001
0.00005		0.00004 0.00005 0.00004 0.00005

From these experiments with solutions of pure reagents we have developed the following procedure for the analysis of metallic nickel:

Procedure. Method 1 (Colorimetric determination of cobalt in the presence of the total amount of nickel). The sample of metallic nickel (4 g. Ni of the highest grade; 1—1.5 g. Ni of lower grade) is placed in a beaker and treated with 20 ml. (for a 4 g. sample) or 10 ml. (for 1,5—1 g. samples) of dilute nitric acid (3 : 2). When the dissolution is complete, 10 ml. of concentrated hydrochloric acid are added, and the solution is evaporated to dryness. The evaporation to dryness is repeated twice more, each time 5 ml. HCl (sp. gr. 1.19) being added subsequent to this, the dry residue is moistened with 3—5 ml. HCl, gently heated, 50 ml. of hot water are added, and the heating is continued to a complete solution of chlorides (a small residue of carbon and silica is left). After cooling the solution is transferred (without filtering) to a 1000 ml. measuring flask and diluted with water to the mark. After a careful mixing some 25 ml. samples are taken with a pipette, which are transfered to small flasks (of 50—100 ml. capacity).

Measured aliquot parts of the solution are evaporated each to a 10 ml. volume. Some crystals of NH_4CNS and some sodium sulphite are then added (on the point of a knife) and heated at 80—90° till the colour of the solution becomes pure green (Ni ions). The treatment has the object of removing copper in the form of CuCNS from the solution. Upon cooling 1 g. of sodium pyrophosphate is put to each flask. 1 drop of phenolphtalein solution is added to each, and the solution is carefully neutralized with ammonia (a 12 per cent. solution) in drops till a pink colouration is produced. Then 5 g. NH_4CNS are added, the contents of each flask are diluted to 15 ml., well shaken, 15 ml. of pure acetone and 1—2 drops of ammonia are added to each. Then the mixture is vigourously shaken during 1—2 minutes. The contents of each flask are thus subdivided into two layers: the upper water-acetone blue layer, and the lower, consisting of a dense green mass.

The flasks are left for 2—3 minutes to secure a more complete

separation of the layers, and the upper layers are transferred to graduated EGGERZ test-tubes, of a 30 ml. capacity. The upper layer should be transferred completely to the test-tube; if in doing this a part of the lower green mass is also introduced, it will not interfere with the subsequent determination.

To compare the blue colours produced with the standard, the following procedure is adopted. In a separate flask 3 g. of ammonium thiocyanate are dissolved in 12—13 ml. of water 15 ml. of acetone, 1 drop of ammonia solution are added; the solution is transferred to an EGGERZ test-tube, and a standard cobalt chloride solution is added in small portions from a microburette till the colour of the solution in the test-tube matches the colour of the solutions tested. After each addition of the standard solution the liquid in the test-tube should be thouroughly stirred. The colours should be compared against a white background.

Method 2 (Colorimetric determination of cobalt after a preliminary separation from nickel with α-nitroso-β-naphthol).

The solution of the sample in nitric acid and the substitution of hydrochloric acid for nitric acid is carried out in the same way as in Method 1. The dry residue is moistened with 3—5 ml. of HCl, gently heated, 50 ml. of hot water are added, and the heating is carried on until a complete solution of the chlorides has taken place. Then 0.05 g. of iron in the form of ferric chloride solution are added, the solution is heated to 80°, and cobalt is precipitated together with iron by adding 40—50 ml. of an α-nitroso-β-naphthol solution. It is left for 2—3 hours on an water bath, then filtered; the precipitate is washed first with dilute hydrochloric acid (1 : 2), then with hot water, carefully ignited in a crucible, without allowing the filter to inflame; the ash is transferred to a beaker; 5 ml. of hydrochloric acid are added, with which the crucible is washed; the ignited residue is heated to dissolution, diluted with water, transferred to a flask with a 1000 ml. capacity, diluted with water to the mark, and a colorimetric determination is made as in Method 1. The results of anlyses of some nickel samples are presented in Table 2.

Table 2

Grade	Amount of Ni in the aliquot part	Cobalt found by direct colorimetry (Method 1)		Cobalt found after a preliminary separation by α-nitroso-β-naphthol (Method 2)	
	g	g	%	g	%
Electrolytic	0.10	0.00024	0.24	0.00024	0.24
		0.00023	0.23	0.00023	0.23
		0.00023	0.23	0.00023	0.23
				0.00023	0.23
				0.00024	0.24
Fused, No. 1	0.05	0.00031	0.62	0.00032	0.64
		0.00031	0.62	0.00031	0.62
		0.00031	0.62	0.00031	0.62
		0.00030	0.60		
		0.00030	0.60		
		0.00031	0.62		
Fused, No. 2	0.05	0.00043	0.96	0.00045	0.90
		0.00045	0.90	0.00044	0.88
		0.00045	0.90	0.00043	0.86
		0.00045	0.90		
		0.00044	0.88		
		0.00045	0.90		
Rondels	0.05	0.00021	0.42	0.00020	0.40
		0.00022	0.44	0.00020	0.40
		0.00020	0.40	0.00022	0.44
		0.00022	0.44		
		0.00022	0.44		

Summary.

1. To secure the formation of the complex $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$, when mixing a cobalt salt, thiocyanate and pyrophosphate (in the presence of large amounts of nickel), it is necessary that the amount of thiocyanate should be about 5 times as great as that of pyrophosphate.

2. To retain 0.1 g. of nickel in a state insoluble in a water-acetone mixture 1 g. of pyrophosphate is sufficient.

3. A direct colorimetric determination of cobalt in the presence of large amounts of nickel gives results which are in good agree-

ment with each other and coincide both with the results obtained by a colorimetry of cobalt after its preliminary separation with α-nitroso-β-napthol, and with the results obtained by the gravimetric method.

4. The colorimetric method is by no means inferior to the gravimetric method in respect of accuracy and surely surpasses the latter in rapidity.

Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen.

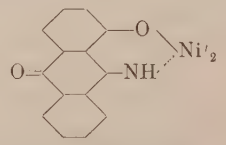
Von

J. V. Dubský, A. Langer und E. Wagner.

Aus dem Institute für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brno.

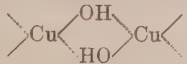
(Eingelangt am 8. März 1937.)

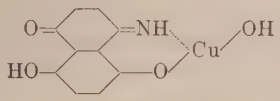
Beim Mikronachweis des Magnesiums mit Naphthazarin in Gegenwart von Aethylendiamin, erklärten wir die Farbenänderung von kornblumenblau ins blauviolette durch den Übergang der Ketogruppe $-C=O$ in die Ketiminogruppe $-C=NH$ (Mikrochemie **17**, 186 [1935]). Solche Ketimine gelang es uns in einzelnen Fällen zu fassen und auch die Ketiminverbindungen, die beim Nachweis von Magnesium und Beryllium entstehen (bei einzelnen derselben ist freilich nicht ausgeschlossen, daß Adsorptionsverbindungen der Ketimine an die betreffenden Metallhydroxyde vorliegen). P. Pfeiffer und T. Tsumaki schüttelten o-Oxyanthrachinon-nickel mit konz. Ammoniak und erhielten das violettschwarze o-Oxy-anthrachinonimin-nickel (Ann. **503**, 109 [1933]):



Naphthazarin gibt ein normales dunkelviolettes Kupfersalz mit 4 Mol Kristallwasser, das man beim Trocknen nur teilweise ver-

drängen kann[1]. (A. MANGINI, Chem. Zentr. 1932 I 1527; A. MANGINI und R. STRATTA, Chem. Zentr. 1932 II 3884; P. B. GUGGIARI, Berl. Ber. 45, 2445 [1912].) In Gegenwart von Ammoniak bildet sich ein basisches Kupfersalz des Ketimins (I), wahrscheinlich ein „Diol"-salz

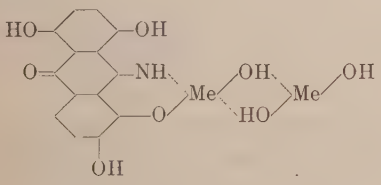




. I

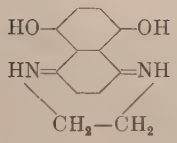
Die Magnesium-, Kalzium- und Nickelsalze entsprechen demselben Ketimintypus, das letztere Salz addiert gleichzeitig noch Ammoniak. Das Bariumsalz ist ein Gemisch der Salze des Naphthazarins und Naphthazarinimins.

Beim Chinalizarin-imin war es möglich, basische Kupfer-, Nikkel- und Berylliumsalze desselben Typus darzustellen. Die letzteren addieren noch ein Mol $Me(OH)_2$ und es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich nicht um Verbindungen des Typus II, sondern um Adsorptionsverbindungen handelt.



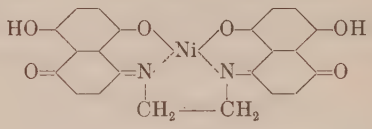
. II

Aethylendiamin reagiert mit Naphthazarin unter Bildung des Diimins:



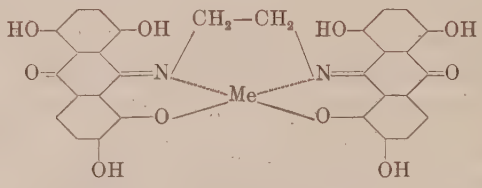
[1] Bei der Mehrzahl der Verbindungen konnte das Wasser nur teilweise beim Trocknen entfernt werden.

Das Nickelsalz des Imins konnten wir fassen (III)

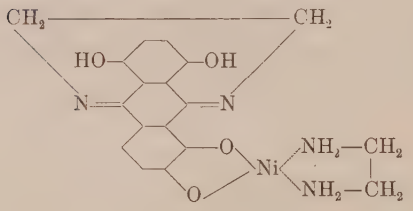


. III

Diese Verbindung kann unter geeigneten Bedingungen noch Aethylendiamin addieren. Chinalizarin reagiert mit Aethylendiamin analog und wir konnten ein Kupfersalz des Typus IV und ein Nickelsalz der Konstitution V isolieren:



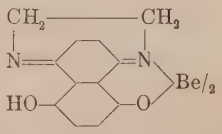
. IV



. V

Das Berylliumsalz des Chinalizarin-diimins entspricht dem Typus V, aber anstatt Aethylendiamin wird Berylliumhydroxyd addiert (auch hier ist das Vorliegen einer Adsorptionsverbindung nicht ausgeschlossen).

Das Berylliumsalz des Naphthazarin-aethylen-diimins entspricht dem Typus



Ergänzend unsere Publikation des Mikronachweises von Beryllium (Mikrochemie **20**, 113 [1936]) teilen wir mit, daß der Be-

rylliumnachweis nach H. Fischer, bzw. F. Feigl, einen schärferen Farbenumschlag beim Verwenden konzentrierterer Laugen aufweist.

Wiederholte Versuche von Dr. Langer konnten die von Dr. Krametz beim Berylliumnachweis mit Chinalizarin und Aethylendiamin beschriebenen Farbenübergänge nicht völlig bestätigen. Beim Berylliumnachweis mit Naphthazarin und Aethylendiamin in größerer Verdünnung, könnte der Farbenumschlag der Farbennuance auch durch die Azidität des hydrolysierten Salzes bedingt sein und darum empfehlen wir, auf die Gegenwart von Spuren des Berylliums nur dann zu schließen, falls gleichzeitig ein rotvioletter Niederschlag entsteht.

Experimenteller Teil.

Sublimiertes Naphthazarin, ein Präparat der I. G. Farbenindustrie, A.G., Frankfurt a. M., der wir zu großem Dank verpflichtet sind, ist dunkelrotbraun, fast schwarz mit metallischem Glanz und sublimiert bei 170°. Im Wasser ist es nicht löslich (wenig in heißem Wasser), schwer löslich im Alkohol, CS_2, leichter in verdünnten Säuren (rot) und Basen (kornblumenblau). Die ammoniakalische Lösung färbt sich in einigen Minuten violettblau unter Bildung von Ketiminen.

2,5 ccm der Salzlösung wurden stets mit der Lösung von 2 mg des Naphthazarins in 2,5 ccm Alkohol geprüft. (Diese Lösung fällt bei der Zugabe eines gleichen Volumen Wasser in 24 Stunden nicht aus.)

$Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ geben sofort einen dunkelvioletten Niederschlag, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ erst nach 24 Stunden. $Zn^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ geben sofort nur eine rotviolette Verfärbung, schwache Trübung und erst nach 24 Stunden Spuren eines violetten Niederschlags. $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ fällen sofort, $Ag^{\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ erst nach 24 Stunden rotbraun aus.

Wenn wir zu den Niederschlägen 1 ccm Ammoniak zugeben, so fallen $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ graugrün, $Hg^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ grau, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ dunkelviolett, $Zn^{\cdot\cdot}$ grauviolett, $Cu^{\cdot\cdot}$ schwarz, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dunkelbraun, $Mn^{\cdot\cdot}$ schwarzgrün, $Mg^{\cdot\cdot}$ dunkelblau aus; $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ färben dunkelviolett unter gleichzeitiger Trübung.

1. Naphthazarin-Kupfersalz

wurde bereitet aus alkoholischer Naphthazarinlösung und wässeriger Kupfersalzlösung. Dunkelviolettes Pulver.

Berechnet für $C_{10}H_4O_4 . Cu + H_2O$: 19,64% Cu, 22,26 % H_2O
Gefunden: 20,00% Cu, 10,75% H_2O (bei 150°).

2. Naphthazarinimin-Kupfersalz.

Ammoniakalische, wässerige Naphthazarinlösung wurde mit wässeriger Kupfersalzlösung ausgefällt, erst nach 24 Stunden isoliert, als schwarzes amorphes Salz.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3N . Cu + 9\,H_2O$: 15,38% Cu, 3,39% N, 39,23% H_2O.

Gefunden: 15,45% Cu, 3,75% N, 24,31% H_2O (bei 150°).

3. Das Magnesiumsalz des Naphthazarin-imins.

Ammoniakalische, wässerige Naphthazarinlösung wurde mit wässeriger Magnesiumsulfatlösung ausgefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden isoliert als dunkelviolettes amorphes Salz. Bei 320° ändert es sich nicht.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3N . Mg + 10½\,H_2O$: 6,06% Mg, 3,49% N, 47,17% H_2O.

Gefunden: 6,08% Mg, 3,24% N, 24,84% H_2O (150°).

Das Kalziumsalz des Naphthazarin-imins.

Ammoniakalische, wässerige Naphthazarinlösung wurde mit wässeriger Kalziumlösung ausgefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden isoliert als schwarzes amorphes Pulver.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3N . Ca + 4½\,H_2O$: 12,96% Ca, 4,54% N, 26,27% H_2O.

Gefunden: 12,94% Ca, 3,54% N, 14,41% H_2O (bei 150°).
Dieses Salz ist nicht rein.

5. Das Bariumsalz des Naphthazarin-imins.

Ammoniakalische, wässerige Naphthazarinlösung wurde mit wässeriger Bariumsalzlösung ausgefällt, der Niederschlag schon nach

1 Stunde isoliert; ist schwarz und amorph.

Berechnet für

$2\,C_{10}H_5O_4\,.\,Ba - OH\,.\,C_{10}H_6O_3N\,.\,Ba - OH + 25\,H_2O$:

27,18% Ba, 1,41% N, 34,47% H_2O.

Gefunden: 27,52% Ba, 0,86% N, 11,91% H_2O (bei 150°).

Die Analyse zeigt an, daß das nach 1 Stunde entstandene Salz nur ein Gemisch des Naphthazarin- und des Naphthazarin-imin-Bariumsalzes ist.

6. Das Nickelsalz des Naphthazarin-imins.

Filtrierte wässerig-ammoniakalische Naphthazarinlösung und Nickelchloridlösung wurden vermischt, der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden isoliert als schwarzes amorphes Salz, das sich bei 320° nicht verändert.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3N\,.\,Ni + 10\frac{1}{2}\,H_2O + \frac{1}{2}\,NH_3$: 13,20% Ni, 4,73% N, 42,66% H_2O.

Gefunden: 13,36% Ni, 4,35% N, 15,90% H_2O (bei 150°).

7. Naphthazarin-aethylen-diimin.

Die wässerige Lösung von Naphthazarin färbt sich nach der Zugabe von Aethylendiamin kornblumenblau, nach einigen Minuten violettblau. Nach einstündigem Kochen wurde das schmutzig braungrüne Reaktionsprodukt filtriert (am Boden blieb ein ungelöster Rest des Naphthazarins), am Wasserbade bis zur Trockene eingeengt. Die erhaltene schwarze, glänzende, amorphe Verbindung wurde zwei Tage getrocknet. Sie ist im kalten Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in kochendem Wasser, Ammoniak, NaOH, verdünnter H_2SO_4 wenig, im Aethylendiamin leicht löslich.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2 + 4\,H_2O$: 9,79% N, 25,10% H_2O.

Gefunden: 9,92% N, 13,47% H_2O (bei 150°).

8. Das Nickelsalz des Naphthazarin-diimins.

Wässerige filtrierte Lösungen von Naphthazarin, Aethylendiamin, Nickelsalz und Natriumacetat wurden in der Wärme vermischt. Nach einer Stunde wurde schwarzes amorphes Salz isoliert, das bei 320° sich nicht veränderte.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_6N_2 . Ni + 21\ H_2O$:
6,99% Ni, 3,34% N, 45,09% H_2O
Gefunden: 7,01% Ni, 3,30% N, 25,78% H_2O (bei 150°).

Die Lösung des Naphthazarins im Aethylendiamin wurde mit den Lösungen des Nickelsalzes und des Natriumacetats vermischt, am Wasserbade beinahe bis zur Trockene eingeengt, an der Luft zwei Tage getrocknet. Das isolierte Salz ist schwarz, amorph (bei 300° verändert es sich nicht).

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_6N_2 . Ni + 11\ H_2O + ½$ en:
8,52% Ni, 6,10% N, 28,76% H_2O
Gefunden: 8,46% Ni, 6,08% N, 14,25% H_2O (bei 150°).

9. Das Kupfersalz des Chinalizarin-imins.

Ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes wurde mit einer alkoholisch ammoniakalischen Lösung von Chinalizarin vermischt, der Niederschlag nach kurzem Erwärmen der Lösungen am Wasserbade abfiltriert und getrocknet.

Berechnet für $C_{14}H_6O_5N . Cu + 7\ H_2O$:
13,83% Cu, 3,04% N, für 4 Mol H_2O 15,68% H_2O
Gefunden: 14,06% Cu, 2,52% N, 15,06% H_2O (bei 150°).

10. Das Nickelsalz des Chinalizarin-imins.

Ammoniakalische Lösungen des Nickelsalzes und der Lösung des Chinalizarins im Alkohol und Ammoniak wurden am Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene flockige Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

Berechnet für $C_{14}H_6O_5Ni . Ni(OH)_2 + 10\ H_2O$:
19,56% Ni, 2,30% N, für 6 Mol H_2O = 18,03%
Gefunden: 19,31% Ni, 1,64% N, 19,22% H_2O (bei 150°).

11. Chinalizarinaethylen-diimin.

Chinalizarin wurde im Alkohol suspendiert, Aethylendiamin zugefügt und alles eine Stunde am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt, heiß filtriert und eingeengt. Die entstandene schmierige Substanz wurde frei getrocknet.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_2 + 6\ H_2O$:
6,94% N, für 5 Mol H_2O = 22,30% H_2O
Gefunden: 7,35% N, 22,25% H_2O (bei 105°).

12. Das Kupfersalz des Chinalizarinaethylen-diimins.

Das Gemisch von Kupfersalz, Chinalizarin, Aethylendiamin und Alkohol wurde am Rückflußkühler erwärmt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Berechnet für $C_{30}H_{16}O_{10}N_2 . Cu + 10\,H_2O$:
7,83% Cu, 3,45% N
Gefunden: 7,87% Cu, 2,06% N.

13. Das Nickelsalz des Chinalizarinaethylen-diimins.

Zu der alkoholischen Lösung von Chinalizarin und Aethylendiamin wurde die Lösung des Nickelsalzes und Natriumacetat zugefügt. Nach Einengen am Wasserbade filtriert, ausgewaschen und am Ton getrocknet.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2 . Ni(NH_2CH_2)_2 + 5\,H_2O$:
11,62% Ni, 11,10% N, 17,89% H_2O
Gefunden: 11,80% Ni, 11,59% N, 19,32% H_2O (bei 110°).

14. Das Berylliumsalz des Chinalizarin-imins.

Zur ammoniakalischen Lösung von Chinalizarin wurde wässerige Lösung des Berylliumsalzes und Natriumacetats zugegeben. Nach teilweisem Abdampfen wurde der Niederschlag isoliert, am Ton getrocknet.

Berechnet für $C_{14}H_7O_5N . Be . Be(OH)_2 + 10\,H_2O$:
3,60% Be, 2,81% N, für 3 Mol H_2O = 10,84% H_2O
Gefunden: 3,65% Be, 1,75% N, 10,67% H_2O (bei 120°).

15. Das Berylliumsalz des Chinalizarinaethylen-diimins.

Zur wässerigen Lösung von Chinalizarin und des Aethylendiamin wurde eine Lösung des Berylliumsalzes und Natriumacetat zugefügt, am Wasserbade bis zum dicken Brei eingeengt, der Niederschlag isoliert und getrocknet.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2 . Be . Be(OH) + 14\,H_2O$:
3,01% Be, 4,68% N, für 3 Mol H_2O = 9,04% H_2O
Gefunden: 3,01% Be, 4,46% N, 10,15% H_2O (bei 120°).

16. Berylliumsalz des Naphthazarinaethylen-diimins.

Wässerige Lösungen von Naphthazarin, Aethylendiamin, Berylliumsalz und Natriumacetat wurden zusammengemischt, am Wasserbade abgedampft und wie üblich verarbeitet.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_2)_2Be + 4\,H_2O$:
1,75% Be, 10,87% N, 14,21% H_2O

Gefunden 1,72% Be, 10,64% N, 13,92% H_2O (bei 120°).

17. Das Berylliumsalz des Naphthazarinaethylen-diimins.

Zu alkoholischer Lösung von Naphthazarin und Aethylendiamin wurde Berylliumsalzlösung zugegeben. Der entstandene klebrige Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_2)_2 . Be + 4\,H_2O$:
1,78% Be, 11,09% N, 14,21% H_2O

Gefunden: 1,55% Be, 12,36% N, 13,62% H_2O (bei 120°).

Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino-anthrachinon-2-karbonsäure.

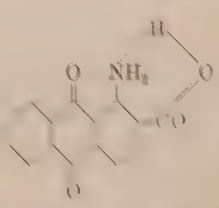
Von

J. V. Dubský und M. Hrdlička.

Aus dem Institute für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität, Brno.

(*Eingelangt am 8. März 1937.*)

Die 1-Aminoanthrachinon-2-karbonsäure[1]



bildet, mit Ausnahme der Kalium-, Natrium-, Lithium- und Am-

[1] Das Präparat verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von I. G. Farbenindustrie in Frankfurt a. M.

moniumverbindungen, nur unlösliche Salze. Für diese Säure wollen wir die Abkürzung AaH benützen. Sie ist unlöslich im Wasser, im Alkohol nur sehr wenig löslich. Schmp. 286°. Für die Reaktionen mit den Kationen wurde das Kaliumsalz der Säure AaH, also AaK, benützt. Dieses Kaliumsalz ist im Wasser löslich und wurde folgendermaßen bereitet: 0,266 g der AaH-Säure (1/1000 Mol) wurden in 10 ccm titrierter n-10 KOH''-Lösung aufgelöst. Es wurde also die n/10 AaK-Lösung verwendet. Alle Kationen, mit Ausnahme der schon erwähnten $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ geben mit dem Kaliumsalz rote Niederschläge verschiedener Nuancen (dunkel kirschrot bis dunkel karminrot). Wir haben diese Verbindungen in den „Publications de la faculté des sciences de l'université Masaryk, Nro 232 (1937)" beschrieben. Es lag nahe, die Säure AaH für den Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink zu verwenden. Der Aluminiumnachweis gelang mit der Erfassungsgrenze von 9 γ Al, der von Magnesiumhydroxyd mit der von 24 γ Mg. Hingegen ist der Mikronachweis von Zink wenig empfindlich, nur 0,65 mg Zn.

1. Aluminiumnachweis.

Als Reagens wurde die n/100 Kaliumsalzlösung benützt, die wir durch Auflösen von 0,266 g der AaH-Säure in 10 ccm n/10 KOH-Lösung beim Verdünnen auf 100 ccm erhielten.

2 ccm n/10 $AlCl_3$: sofort Bildung eines dunkelroten Niederschlags (1,7 mg Al)

2 ccm n/100 $AlCl_3$ reagieren analog (0,17 mg Al)

2 ccm n/1000 $AlCl_3$ reagieren analog (0,017 mg Al)

2 ccm n/2000 $AlCl_3$ reagieren analog (8,5 γ Al)

2 ccm n/10.000 $AlCl_3$ nach 24 Stunden noch keine Reaktion. (1,7 γ Al)

Erfassungsgrenze 9 γ Al in 2 ccm der Lösung.

Grenzkonzentration 1 : 220.000.

2. Magnesiumnachweis.

n/1000 $MgCl_2$ reagiert nicht; erst nach 24 Stunden entsteht sehr feiner Niederschlag.

2 ccm n/10 $MgCl_2$ + n KOH: sofort reichliche Bildung von $Mg(OH)_2$. Bei Zugabe von n/100 AaK roter Niederschlag
(2,4 mg Mg)

2 ccm n/100 $MgCl_2$ + n KOH reagieren analog
(0,24 mg Mg)

2 ccm n/1000 $MgCl_2$ + KOH reagieren nicht; bei Zugabe von AaK unbedeutender Niederschlag.
(24 γ Mg)

Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen; es hinterbleibt ein roter Fleck (leicht erkennbar bei gleichzeitiger Ausführung einer blinden Probe, die sich gänzlich auswaschen läßt). Es handelt sich daher nur um eine Adsorptionsverbindung des Reagens an Magnesiumhydroxyd.

2 ccm n/10.000 $MgCl_2$ reagierten nicht.
(2 γ Mg)

Erfassungsgrenze 24 γ Mg in 2 ccm der Lösung.

Grenzkonzentration 1 : 83.000.

3. Zinknachweis.

n/100 AaK + 2 ccm n/10 $ZnSO_4$ .... roter Niederschlag.
(6,5 mg Zn)

n/100 AaK + 2 ccm n/100 $ZnSO_4$ .... roter Niederschlag.
(0,65 mg Zn)

n/100 AaK + 2 ccm n/1000 $ZnSO_4$ .... geben nichts, auch nicht
(0,065 mg Zn)
nach 24 Stunden.

Erfassungsgrenze 0.65 mg Zn in 2 ccm der Lösung.

Grenzverdünnung 1 : 3100.

Bildung schwer löslicher Stoffe in der Mikroanalyse.

Von

J. V. Dubský, M. Hrdlička und VL. Šoukal.

Aus dem Institute für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brno.

(Eingelangt am 8. März 1937.)

Prof. Böttger führt in seinem vorzüglichen Buch der qualitativen Analyse, in dem Kapitel der Bildung schwer löslicher Stoffe, einige sehr belehrende Versuche an. Beim Ausfällen des Bleinitrats mit äquivalenter Menge des Kaliumchlorids, bzw. des Kaliumsulfats, kann man das Filtrat vom Bleichlorid mit SO_4'', das Filtrat vom Bleisulfat mit CrO_4'' ausfällen (mit anderen Worten: Kaliumsulfat reagiert noch mit solchen Mengen Bleiion, die mit Kaliumchlorid keine Abscheidung mehr geben, und Kaliumchromat reagiert noch mit so kleinen Mengen von Bleiion, mit denen auch Kaliumsulfat keinen Niederschlag von Bleisulfat mehr gibt). Dies illustriert schön die Löslichkeiten von Bleichlorid ($0{,}9 \times 61$ g), Bleisulfat (4,2 mg) und Bleichromat (0,05 mg) in 100 ccm Wasser bei Zimmertemperatur.

Falls man versucht, diese Demonstration des Einflusses der Löslichkeit auf die Umsetzung bei den Silbersalzen zu zeigen, so kann man Silbernitrat als Sulfat (Löslichkeit in 100 ccm bei Zimmertemperatur 0,8 g) und das Filtrat als rotes Chromat ausfällen. Beim Ausfällen des Silbers als Chromat, kann man im Filtrat (2,5 mg) die Silberionen als AgCl nachweisen; ebenso kann man sie im Filtrat vom Silberchlorid (0,15 mg) als schwarzes Silbersulfid (0,015 mg) nachweisen. Falls man das Silbernitrat mit äquivalenter Menge Kaliumbromid ausfällt, so gibt das Filtrat (8,4 γ) noch gelbes Silberjodid, dessen Löslichkeit nur 0,35 γ beträgt. Sowohl die Filtrate von Silberbromid als auch von Silber-

jodid geben noch deutlich erkennbare Änderung der Farbnuance mit dem vorzüglichen Reagenz von Feigl, dem p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin und nach mehrtägigem Stehen einige rote Kryställchen.

Als wir uns frisch bereitete, gut ausgewaschene Niederschläge von Silberchromat, -phosphat, -rhodanid, -chlorid, -bromid und -jodid bereiteten und diese zwei bis 24 Stunden mit Wasser schüttelten, um gesättigte Lösungen derselben zu erhalten, prüften wir die filtrierten Lösungen mit den einzelnen Reagentien.

Die Silberchromatlösung reagierte nicht mit überschüssigem CrO_4'', PO_4'''; mit Cl' sofort eine weiße Trübung (nach zwei Stunden einen Niederschlag), mit J' eine deutliche gelbe Trübung, mit dem Feigl'schen Reagenz sofort einen roten Niederschlag.

Die Silberphosphatlösung reagiert ziemlich analog.

Die gesättigten Silberchlorid-, -rhodanid-, -bromid-, -jodidlösungen reagierten sämtlich mit dem p-Dimethylamino-benzylidenrhodaninreagens, eine besondere gelborange Nuance aufweisend, im Vergleich zur blinden Probe; nach zweitägigem Stehen konnte Abscheidung feiner roter Kryställchen, im Gegensatz zur unveränderten blinden Probe wahrgenommen werden.

Dr. A. Langer bereitete gesättigte Lösungen von Silberbromid und -jodid und wiederholte die Ausfällungsversuche mit dem Feigl-schen Reagenz, unter gleichzeitigem Ausschütteln des unverbrauchten Reagens mit Äther. Bei der blinden Probe konnte unter der gelben Ätherschicht nichts wahrgenommen werden. Bei der Silberbromidlösung bildete sich ein mit der Lupe gut wahrnehmbares bräunlich-violettes Häutchen der Silberverbindung, das bei der Silberjodidlösung merkwürdigerweise schon mit dem bloßen Auge wahrnehmbar war.

Unser destilliertes Wasser verfärbte die grüne Lösung des Dithizons im Tetrachlormethan rötlich (wahrscheinlich bedingt durch Spuren von Kupfer, bzw. Zink). Bei der Silberbromidlösung war eine Spur eines violettbraunen Niederschlaghäutchens wahrzunehmen, bei der Silberjodidlösung war die violett rote Färbung und Niederschlag noch deutlicher zu sehen.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.

XXII.[1] Eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwagen hygroskopischer Substanzen.

Von

E. V. Britzke und E. Hoffmann.

Aus der technischen Abteilung der Akademie der Wissenschaften, Moskau.

(Eingelangt am 5. Jänner 1937.)

Bei der Bestimmung der Dampfdichte von Phosphorpentoxyd[2] wurde zur Herstellung der Einwaagen in der Größe von 15 bis 40 Milligramm eine einfache Methode angewandt, die sich eventuell auch bei der Herstellung von Einwaagen anderer hygroskopischer Substanzen als geeignet erweisen kann. Aus diesem Grunde soll die verwendete kleine Apparatur an dieser Stelle etwas genauer beschrieben werden.

Das Phosphorpentoxyd wurde nach der Methode von Whitaker[3] durch Destillation im Eisenrohr bei gleichzeitigem Durchleiten von trockenem Sauerstoff gereinigt. Siehe Abb. 1.

Ein Eisenrohr „a, b", von zirka 50 cm Länge, trug in der Mitte ein rechtwinkeliges Ansatzstück „c" aus Eisen. Das Rohr „c" konnte durch den anschraubbaren Deckel „d" verschlossen werden. Durch das Rohr „e" konnte Sauerstoff durchgeleitet werden, „f" ist ein mit Zement in das Eisenrohr eingekitteter Glasschliff. Mittels des Glasschliffes „f" konnte das Destillationsrohr mit der Vorratsflasche für Phosphorpentoxyd verbunden werden. Die

[1] I—VII: siehe Mikrochemie **18**, 92 (1935); VIII—XIV: **18**, 289 (1935); XV—XVI: **19**, 162 (1936); XVII: **19**, 304 (1936); XVIII: **20**, 126 (1936); XIX—XXI: **21**, 131 (1936).

[2] E. V. Britzke und E. Hoffmann, Berichte der technischen Abteilungen der Akademie der Wissenschaften, Moskau.

[3] J. Chem. Soc. London (1925).

Flasche zur Aufbewahrung des Phosphorpentoxyds war aus Glas und hatte folgende Form. Siehe Abb. 2.

„a" ist ein Glasschliff, der in den Schliff „f" des Destillationsrohres paßte. „b" ist ein gewöhnlicher Hahn, der während der

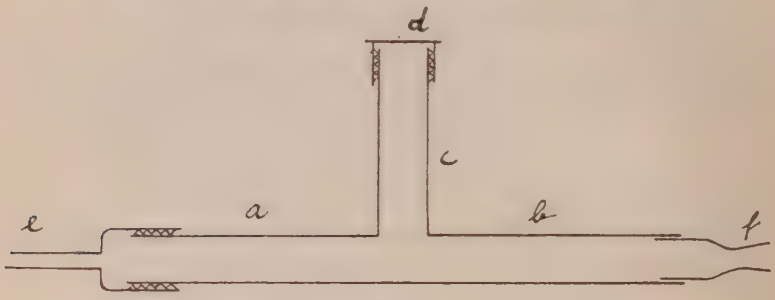


Abb. 1.

Destillation geöffnet war, „c" ist ein Hahn, von der in der Zeichnung angegebenen Form, der innen hohl war und bei „d" einen Schliff hatte. Der Hohlraum des Hahnes „c" konnte durch das Rohr „e" und die Öffnung „f" mit der Flasche in Verbindung ge-

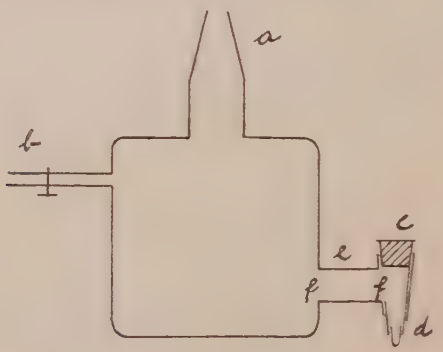


Abb. 2.

setzt werden. In diese Flasche wurde das Phosphorpentoxyd hineindestilliert. Nachdem eine entsprechende Menge überdestilliert war, wurde die Verbindung mit dem Schliff „f" gelöst, „a" mit einem Korkstopfen verschlossen und mit Pizein abgedichtet.

Die Proben wurden nun in Ampullen von tieferstehender Größe und Form eingefüllt.

Abb. 3 a. Ampulle, ½ natürliche Größe.

Abb. 3 b. Klappe, ½ natürliche Größe.

Sie waren aus Quarz verfertigt und konnten durch die eingeschliffene Kappe „k" verschlossen werden. Die Ampullen waren außen mit einem Schliff versehen, der zu dem Schliff „d" des Hahnes „e" der Vorratsflasche paßte. Die Probeentnahme geschah nun folgendermaßen: Die Ampulle wurde in den Schliff „d" eingeführt, wie die nebenstehende Abbildung 4 anzeigt.

Der Hahn „c" wurde so gedreht, daß der Hohlraum des Hahnes „c" mit der Flasche in Verbindung war, dann wurde durch leichtes Beugen der Flasche etwas Pentoxyd in die Ampulle übergeführt. Nachdem die Ampulle gefüllt war, wurde sie aus dem Schliff „d" herausgezogen, am Rande der Ampulle haften gebliebenes Pentoxyd wurde schnell mit einem Pinsel abgewischt und die Kappe aufgesetzt.

Abb. 4.

Da die Ampulle geschlossen war, konnte sie bequem ausgewogen werden. Diese Art des Einwiegens bewährte sich sehr gut. Eine Analyse ergab, daß die so hergestellten Einwaagen 99,5% Phosphorpentoxyd enthielten.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Microchemical Club, London.

The 4th Annual General Meeting of the Microchemical Club of Great Britain was held at the Royal School of Mines S. Kensington, London, on Saturday, March 13th 1937 at 10.45 a.m. Dr. Matthews was in the Chair. The following Officers were elected for the year 1937-1938:

Hon. Treasurer	L. H. N. Cooper (Plymouth)
Hon. Secretary	J. R. P. O'Brien (Oxford)
Hon. Librarian	I. Hadfield (Teddington)
Committee	H. V. A. Briscoe
	J. Matthews
	J. S. Folley.

At the 7th Ordinary Meeting which followed the Annual General Meeting, Prof. A. Brammall presided. He gave a short address indicating the possible applications of microchemical methods to problems of Geology. The following papers were then read:

A. F. C. Pollard. "Note on edge-form in knife-edge bearings."

The importance of the form of the edge of knife-edges in balance knife-edge bearings and the methods of determining the form are briefly discussed. These methods deduce the average form of the edge by its behaviour when rolling on a plane.

A new method is described by which the extent of contact and the actual form of the edge at any small portion along its length may be determined.

This method consists of photographing the system of interference fringes formed in monochromatic light when the edge is placed in contact with an optical flat. To determine the extent of contact the flat touches the edge at points along its whole length and to determine the shape of a small portion the flat is tilted at a small angle to the length of the edge.

The measurements of the variants and sensitivity, which partly depends upon edge form, is discussed.

H. P. Marks and A. Spratt. "A Modified Pregl absorption tube for micro-combustion."

The paper describes a new type of absorption tube for use in micro-combustions in which the entry of room air during weighing is prevented by

means of a mercury seal. At each end of the tube is a chamber containing a drop of mercury which normally rests above a constriction in the tube and prevents ingress of air. When the tube is inverted for use, the mercury falls away from the constriction and permits the free passage of gas.

The use of air during the combustion is dispensed with since the absorption tube may be weighed full of oxygen. Preparation for weighing consists in passing a stream of oxygen for 3 minutes on the weighing bench, wiping only the ends of the tube and leaving for 5 mins. in the balance case.

The tube simplifies technique, reduces the time occupied by a combustion by 10 mins., and increases accuracy.

The usual sources of error are briefly discussed, with particular reference to alternating errors of opposite sign. It is concluded that the performance of duplicate determinations leads to a considerable increase in accuracy.

E. J. KING and G. E. DELORY. "An 8-hydroxyquinoline method for phosphate in small amounts of blood."

The phosphate is precipitated as the 8-hydroxyquinoline salt of phosphomolybdic acid. The separated and washed precipitate is dissolved in alkali and the 8-hydroxyquinoline is determined colorimetrically with the phenol reagent of FOLIN and CIOCALTEAU. Three molecules of 8-hydroxyquinoline are precipitated for each atom of phosphorus. The quinoline gives a very intense blue colour with the phenol reagent. This procedure is for these reasons a very delicate method for estimating small amounts of phosphate.

An amount of trichloracetic acid filtrate corresponding to 0.1 cc. of blood (2—10 γ inorganic P.), and an amount of dilute phosphate standard, containing 5 γ P, are placed in each of two 15 cc. conical centrifuge tubes. Water is added to each to make a total of 5 cc., followed by 1 cc. of BERG's Oxin-molybdate solution (0.8% 8-hydroxyquinoline and 4.2% ammonium molybdate in 5 N hydrochloric acid.). The contents of the tubes are mixed and placed in a beaker of warm water (about 60° C.) for half an hour, when the precipitate of 8-hydroxyquinoline phosphomolybdate should be well coagulated. The tubes are centrifuged for five minutes, the supernatent fluids carefully poured off and the tubes inverted on a piece of filter paper to drain for a few minutes. The precipitates are washed with 5 cc. of water, centrifuged, decanted and drained. The precipitates are dissolved in 5 cc. N/10 sodium hydroxide. 0.5 cc. of FOLIN and CIOCALTEAU phenol reagent and 2 cc. of 10% sodium carbonate are added to each tube and the solutions are mixed. The colours are allowed to develop for 15 minutes at 37° C.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI. Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Chemisches Institut der medizinischen Fakultät der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

UNITED STATES OF AMERICA:

(Eine umfassende Zusammenstellung über Kurse in der Mikrochemie und chemischen Mikroskopie in den Vereinigten Staaten folgt im nächsten Heft.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

Bücherschau.

Schwefel. Von Dr. Erich Thieler.. 136 S. 8° mit 24. Abb. im Text und 3 Kt.-Skizzen. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1936. Bd. 38. Chemisch-technische Fortschritts-Berichte. Preis geheftet RM. 8.—, gebunden RM. 9.—.

Diese Veröffentlichung erfüllt in vollkommener Weise Zweck und Ziel der Sammlung „Chemisch-technische Fortschritts-Berichte", die in kurzer, aber doch möglichst vollständiger Weise die Fortschritte und den gegenwärtigen Stand in einzelnere Industrien geben will.

Der im Verlag bereits erschienene Band „Schwefelsäure" wird nunmehr durch dieses Buch in wertvoller Weise ergänzt. Das ganze Problem des Elementar-Schwefels wurde nicht nur von der chemischen und technologischen, sondern auch von der wirtschaftlichen Seite beleuchtet und die einschlägige Literatur, einschließlich Patentanmeldungen, vom letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts bis einschließlich 1935 berücksichtigt.

Den größten Raum nimmt die Besprechung der Gewinnung des elementaren Schwefels aus den verschiedenen in Frage kommenden Rohstoffen ein. Vor allem interessiert hier die Gewinnung des Kohlenschwefels in elementarer Form. Während hier in den letzten Jahrzehnten aussichtsreiche Neuverfahren ausgebildet wurden, wie das Aktivkohle-Verfahren, das I. G.-Verfahren und das Thylox-Verfahren, um nur einige der wichtigsten anzuführen, ist man in der Ausnützung des mit Hilfe der Gasmasse gebundenen Schwefels nicht viel weiter gekommen. Es scheint auch bis heute hiefür noch kein besonders geeignetes Lösungsmittel gefunden worden zu sein. Auch über die Möglichkeit, den Rohschwefel nachträglich zu raffinieren, werden nur vage Vermutungen mitgeteilt, so daß hier noch immer eine Frage zu lösen wäre.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß in dem sonst so vollständigen Buch ein Hinweis darauf fehlt, daß es gelungen ist, mit der von Dr. O. Urbasch geschützten Ofenkonstruktion, nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten, im Großbetrieb elementaren Schwefel aus Gasmasse zu gewinnen.

F. Pilch, Liesing b. Wien.

Abfallstoffe der anorganischen chemischen Industrie und ihre Verwertung. Von E. I. Fischer. X, 164 S., 8°, mit 40 Abb. im Text. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1936 (= Chemisch-technische Fortschrittsberichte, Bd. 36). Preis geheftet RM. 9.—, gebunden RM. 10.—.

Die von der deutschen Reichsregierung aufgestellten Leitsätze für die rationelle Verwertung aller Rohstoffe schließen natürlich die gleiche Ausnützung aller Industrieabfälle ein, und welche chemische Industrie hätte keine Abfälle, wenn wir von den rein chemischen Kreisprozessen absehen.

Das Buch hat also enorm aktuelles Interesse.

In mühsamer Arbeit wurde aus der umfangreichen Spezialliteratur, den einschlägigen Patentanmeldungen und aus den Prospekten von Apparatebau-Firmen das Wichtigste zusammengetragen. Bei dem verhältnismäßig eng begrenzten Umfang von 156 Druckseiten ist es natürlich von vornherein unmöglich, dieses äußerst umfangreiche Gebiet vollständig zu erfassen. Während einige Industrien, sowie wichtige Arbeitsmethoden und neue Apparate-Konstruktionen ausführlicher behandelt werden konnten, mußte sich der Verfasser in einer Anzahl von Fällen auf eine Aufzählung der anfallenden Abfallprodukte beschränken.

Von den Arbeitsmethoden, die für die Gewinnung der Abfallstoffe besondere Wichtigkeit erlangt haben, werden ausführlicher besprochen: die elektrostatische Niederschlagung von Flugstaub nach dem bekannten SIEMENS-LURGI-COTRELL-Verfahren, das seine Brauchbarkeit für eine Unzahl von Industrien und Industrieprodukten bereits bewiesen hat. Weiters die elektromagnetische Scheidung, die ursprünglich nur in den Aufbereitungsanlagen der Bergbau-Betriebe Anwendung gefunden hat, nunmehr aber für viele chemische Industrien, zum Beispiel für die Tonerde-Industrie, ferner für die rationelle Ausnützung der Brennstoffe durch Rückgewinnung von Koks und Kohle aus den Feuerungsrückständen große Wichtigkeit erlangt hat.

Auch ein in den letzten Jahren, besonders in Amerika durchgebildetes Gegenstrom-Dekantations-Verfahren, der DORR-Gesellschaft gehört hieher. Es ermöglichst in rationeller Weise die Auslaugung auch mindergrädiger Ausgangsstoffe, ist jedoch nur bei Verarbeitung sehr großer Massen wirtschaftlich. Ein auch für kleinere Betriebe und die verschiedenartigsten Produkte geeignete Konstruktion ist das Zellenfilter in seinen verschiedensten Ausführungen.

Literatur und Patentliteratur umfassen ungefähr die lezten 10 Jahre, einschließlich 1933. Ein gutes Namen- und Sachregister erleichtert die Orientierung. In einem 2. Band sollen die Abfallstoffe der organischen chemischen Industrie behandelt werden. F. PILCH, Liesing b. Wien.

Dechema Monographien, Band 8: 14 Vorträge zum Thema „Deutsche Werkstoffe im chemischen Apparatebau", gehalten auf der Hauptversammlung der Dechema, Königsberg 1935. 217, X S. mit 7 Tab. u. 141 Abb. im Text. Verlag Chemie, Berlin 1936. Preis broschiert RM. 7.50.

Der 8. Band der Dechema-Monographien wendet sich mit seinen 14 Vorträgen wohl in erster Linie an den in der Praxis stehenden Chemiker-Ingenieur, um ihm für die Beantwortung apparativer Fragen wertvolle Anregungen zu geben.

Die Vorträge sind in 4 Gruppen zusammengefaßt. Nach einem kurz gehaltenen allgemeinen Teil, der zwei Vorträge umfaßt, folgt als 2. Abschnitt die Besprechung der nichtmetallischen Werkstoffe in 5 Vorträgen. Der 3. Teil des Buches bringt 4 Vorträge über die metallischen Werkstoffe und der 4. Teil in 2 Vorträgen bemerkenswerte Ausführungen über Apparate und Konstruktionen. Als Schluß folgt ein Bericht über den gegenwärtigen Stand der Schutzanstriche.

Der rote Faden, der sich durch alle Vorträge hindurchzieht und jeweils mehr oder weniger stark in den Vordergrund tritt, ist das Bestreben, die deutsche Rohstoff-Wirtschaft und damit auch den chemischen Apparatebau auf die möglichst alleinige Verarbeitung bodenständiger Rohstoffe einzustellen.

Diese durch den Devisenmangel hervorgerufene Richtlinie wird nun in streng logischer Folgerung bis in die äußersten Kleinigkeiten apparativer Konstruktionen hinein verfolgt. In den mit einem sehr guten und reichlichen Bildmaterial versehenen Vorträgen treffen wir natürlich auf alte Bekannte, Werkstoffe, deren Brauchbarkeit sich längst erwiesen hat, wie das hochsäurefeste Thermisilid, dem V_2A-Stahl, die verschiedenen Apparate aus Haveg-Material und so weiter.

Es wird aber auch über Verbesserungen an bekannten Werkstoffen und über viele andere Fortschritte auf diesem Gebiet berichtet, so zum Beispiel über die Erzeugung von luftfreiem Steinzeug, dessen Temperaturwechselbeständigkeit so hoch ist, daß ein Gefäß von 1 m^3 Inhalt, in dem Wasser durch direkt eingeleiteten Dampf zum Kochen gebracht wurde, eine sich anschließende sofortige Befüllung mit kaltem Wasser verträgt. Oder über die Erzeugung von einwandfrei mit Kupfer plattierten Stahlblechen großer Abmessungen, was bisher als einziger Firma der Welt, dem Thyssen-Werk, Mülheim a. d. Ruhr, gelungen ist. Der Kupferbedarf beträgt hier nicht mehr als 10 Vol.%. Die Plattierung, die auch mit Nickel gemacht werden kann, macht alle Verformungen des Stahlbleches mit, ohne abzuplatzen. Auch die Fortschritte in der Verarbeitung reiner Oxyde als keramische Werkstoffe sind bemerkenswert. Ein Tiegel aus reiner Tonerde verträgt ohne nennenswerten Angriff sowohl die Vornahme von Schmelzen mit Ätznatron oder Natriumperoxyd als auch Behandlung mit Flußsäure.

Viele neue Werkstoffe, wie das Lignostone mit einer Härte zwischen Aluminium und Zink, das Silasit, ein Kunstharzüberzug von 0.5 mm Stärke für Heiz- und Kühlrohre, zum Beispiel Silberschlangen, weiter Unitex, ein Kunstharz als Ersatz für Bronze bei Lagerschalen und Cellasa-Rohre, Wasserleitungsrohre aus Zellulose und Asphalt usw. werden ihre praktische Brauchbarkeit erst in den nächsten Jahren erweisen müssen. F. Pilch, Liesing b. Wien.

Ergebnisse der Agrikulturchemie. Vorträge der Fachgruppe Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Königsberg vom 2. bis 7. VII. 1935. Herausgegeben von Dr. F. Alter und Prof. Dr. M. Trénel. IV. Band 1935. 229 Seiten mit 87 Tabellen und 40 Abbildungen. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1936. Preis RM 12.—.

Die große Bedeutung, die die Agrikulturchemie in den letzten Jahren erlangt hat, kommt in den Vorträgen der entsprechenden Fachgruppe auf den Hauptversammlungen des Vereines Deutscher Chemiker klar zum Ausdruck. Alle interessierten Fachkollegen, die nicht Gelegenheit haben, an den Versammlungen teilnehmen zu können, werden sicherlich die Veröffentlichung dieser Vorträge dankbarst begrüßen. Geben sie doch ein abgerundetes und übersichtliches Bild vom jeweiligen Stand dieser für unsere Zeit so wichtigen Wissen-

schaft: eine Tatsache, die diese Veröffentlichungen auch für den nicht unmittelbar auf diesem Gebiet Arbeitenden wertvoll und lesenswert macht. Eine gesonderte Besprechung der einzelnen Arbeiten des über 200 Seiten starken Buches würde weit über den der Besprechung gesteckten Rahmen hinausgehen, weshalb bloß die Hauptgruppen angeführt seien: A. Allgemeines, B. Untersuchung des Bodens, C. Düngung, D. Fütterung, E. Ernährung.

Den an der Entwicklung der Mikrochemie interessierten Leser wird auffallen, daß mikrochemische Methodik in keinem der Vorträge erwähnt wird, obwohl sie gerade in den letzten Jahren in die Agrikulturchemie Eingang gefunden hat; es sei in diesem Zusammenhang nur auf die interessanten Mikromethoden zur Bodenuntersuchung hingewiesen. Die Landwirtschaftschemie stellt überhaupt ein großes und dankbares, bisher noch wenig beackertes Gebiet für eine reichliche Entfaltung der Mikromethodik dar. Das vorliegende Buch gibt in dieser Hinsicht eine Fülle von Anregungen. E. GRÜNSTEIDL, Wien.

Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. Vol. 16. 92 Seiten. New York: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, Limited 1936. Preis 8 s. 6 d.

Eine jährlich erscheinende Zusammenfassung bewährter Methoden zur Darstellung organischer Präparate. Unter den 28 beschriebenen Präparaten finden sich neben solchen von rein spezieller Bedeutung wie sym. und unsym. Dimethylhydrazin, auch Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit wie z. B. die Darstellung von Phthaliden, Chinonen und die Hydrierung von Furan zu Tetrahydrofuran. Bei jedem Präparat ist zunächst die Arbeitsvorschrift angeführt, anschließend Anmerkungen und Erläuterungen hiezu und endlich Angaben über andere Darstellungsmethoden und Literaturnachweis.

Hervorzuheben ist die minutiöse Beschreibung der Technik und der Apparaturen, die dem Anfänger die Tücken des organischen Arbeitens überwinden hilft und ein Mißlingen des Präparates unmöglich macht. H. STERNBERG, Wien.

The New Hilger Wavelength Spectrometer. Hilger Publication No. 241 und **The Spekker Photoelectric Absorptiometer.** Hilger Publication No. 244. A. Hilger, Ltd., London, 1936.

Die beiden Schriften enthalten eine genaue Beschreibung neuer Apparate, welche von der Firma ADAM HILGER LTD. 98, Kings Road, Camden Road, London, N.W. 1 geliefert werden, sowie Angaben der Preise. Kennzeichnend für das Spektrometer ist das drehbare Prisma, das mit einer Trommel, auf welcher die Wellenlängen abgelesen werden, verbunden ist. Verschiedene austauschbare Hilfsapparate ermöglichen die Verwendung zu anderen Zwecken, wie zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse auf spektroskopischem Wege, zur Untersuchung von Absorptionsspektren, des Ramaneffektes, des Zeemaneffektes, der Feinstruktur der Spektrallinien sowie zur Herstellung monochromatischen Lichtes.

Das „Spekker-Photoelectric Absorptiometer" ist für die kolorimetrische und nephelometrische Analyse bestimmt. Unter den verschiedenen Apparaten, bei

welchen die subjektive Beobachtung durch die empfindlichere Photozelle ersetzt ist, hat es den Vorteil, daß infolge einer angewandten Kompensationsschaltung direkter Anschluß an den Straßenstrom möglich ist. W. Daller, Wien.

Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. 2. Teil. Eine Auswahl von Methoden für das klinische Untersuchungslaboratorium. Von Prof. Dr. K. Hinsberg. 186 Seiten, 48 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1936. RM. 8.70.

Nun liegt auch der zweite Teil der für das chemische Laboratorium der Klinik bestimmten Anleitung vor (über den 1. Teil vergl. Bd. 18, S. 324). Hier haben alle zur Unterstützung der Diagnose und Therapie des Klinikers verwendeten Methoden Aufnahme gefunden, soweit sie nicht schon im 1. Teil berücksichtigt wurden. Bei deren Auswahl wurde auf Einfachheit in der Ausführung und Zuverlässigkeit besondere Rücksicht genommen, ohne daß gerade immer der entscheidende Wert auf größte Genauigkeit der Verfahren gelegt worden wäre. Da die Anleitung den praktischen klinischen Bedürfnissen entsprechen soll, sind auch solche Methoden, die nur Schätzungen zulassen, beschrieben. Der Stoff ist in folgende Hauptabschnitte gegliedert: I. Anorganische Bestandteile, Blut-Gase, Grundumsatz; II. Organische Bestandteile (Kohlehydrate und verwandte Stoffe, stickstoffhaltige organische Stoffe, Fette, Lipoide, Alkohol im Blut, Medikamente im Harn, Restkohlenstoff, Vakatsauerstoff); III. Fermente, Vitamine und Hormone; IV. Bestimmung der Wasserstoffionen.

Was Referent über die Anordnung des Stoffes im ersten Teil gesagt hat, gilt bis zu einem gewissen Grade auch für den zweiten Teil. Eine übersichtlichere Einteilung des Stoffes wäre wünschenswert. Die Auswahl aus der großen Zahl der für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile vorhandenen Methoden ist jedoch sehr zweckmäßig und die Beschreibung, wenn auch oft sehr knapp, doch hinreichend genau, um darnach arbeiten zu können. Man merkt eben, daß der Autor die Verfahren genau kennt und selbst geübt hat. Schon aus diesem Grunde wird auch der zweite Teil der Anleitung im klinischen Laboratorium Anklang finden. Bei der Fülle des gebotenen Stoffes ist der Preis des Büchleins als mäßig zu bezeichnen. H. Lieb, Graz.

Abbe's Apochromats. — In commemoration of the 50th anniversary of their announcement, July 9, 1886. Von Moritz von Rohr. 34 Seiten. Carl Zeiss, Jena 1936.

Das kleine, in Leinen gebundene Büchlein enthält die vollständige Wiedergabe zweier Artikel des Journals of the Royal Microscopical Society: *„Zeiss's Apochromatic Objectives, Compensating Eye-pieces, and Projection Eye-pieces" (6, 749), 1686)*, und E. Abbe, *„On Improvements of the Microscope with the aid of New Kinds of Optical Glass"* (Part I, Seite 20, 1887). Die Einleitung von Moritz von Rohr beschäftigt sich mit der sphärischen Abberation von Linsensystemen und Abbe's Untersuchungen zur Beseitigung dieser Unvollkommenheit. A. A. Benedetti-Pichler, New York.

Analytische Chemie der Edelmetalle. Von Priv.-Doz. Dr. Alfred Wogrinz. XI, 141 S. gr. 8°. Mit 14 Abb. und 7 Tab. (= die chemische Analyse. Bd. 36). Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis geh. RM. 13.—, Lw. RM 14.80.

Der Verfasser gibt im vorliegenden Buch gestützt auf reiche praktische Erfahrung in der Edelmetalluntersuchung eine systematische Zusammenstellung der analytischen Methoden zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Edelmetalle. Der Stoff wird in der Weise behandelt, daß Silber, Gold und Platinmetalle je einen selbständigen Teil des Buches bilden. Jeder einzelne Teil enthält in sehr übersichtlicher Anordnung zunächst kurze Angaben über die Geschichte, das Vorkommen in der Natur, die Gewinung, die Statistik, die Verwendung und die allgemeine Chemie des Edelmetalles, worauf eine ausführliche Darstellung der qualitativen und quantitativen Untersuchungsverfahren erfolgt. Daran schließt sich eine Reihe von Beispielen der häufig vorkommenden Analysen. Den Schluß bildet ein reichhaltiges Schrifttumverzeichnis. Als Anhang sind dem Buche Tabellen über die physikalischen Eigenschaften der Edelmetalle beigegeben.

Das vorliegende Buch wird seiner Bestimmung, ein Leitfaden für alle Chemiker zu sein, die mit der Edelmetalluntersuchung zu tun haben, vollauf gerecht. Es bringt eine so glücklich getroffene Auswahl von Analysenverfahren, daß man häufig auch dort eine eingehendere Beschreibung wünschen möchte, wo nur Hinweise auf die, auch das neueste Schrifttum berücksichtigenden, Quellen gegeben worden. Die Beschreibung der mikrochemischen Nachweise der Edelmetalle ist von den sehr anschaulichen Mikrophotographien Geilmanns begleitet.

Das vorliegende einheitlich und erschöpfend bearbeitete Werk vermag allen Chemikern, die Edelmetalluntersuchungen ausführen, insbesondere aber den Chemikern in Hüttenbetrieben, in Münzen und Scheideanstalten ein verläßlicher Helfer und Berater zu sein. J. Richling, Wien.

VARIA.

Hofrat Prof. Dr. Ing. Friedrich Emich. Anläßlich der Ernennung Hofrat EMICH's zum Ehrendoktor der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz hielt der Dekan der Fakultät für Technische Chemie Prof. Dr. F. FUHRMANN folgende Ansprache:

Euro Magnifizenz! Als Dekan der Fakultät für Technische Chemie komme ich mit großer Freude und Genugtuung der ehrenvollen Aufforderung Seiner Magnifizenz nach, den Ehrenpromotionsbericht zu erstatten:

Hofrat o. ö. Professor FRIEDRICH EMICH wurde am 5. September 1860 zu Graz geboren. Nach Absolvierung der Realschule in Laibach widmete er sich dem Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Graz, wo damals R. MALY dieses Fach lehrte. Von 1885 bis 1889 sehen wir EMICH als Lehrer am städtischen Mädchenlyzeum tätig. 1888 erhielt er die Lehrbefugnis für Chemie als Privatdozent an der Technischen Hochschule Graz, der er seine ganze akademische Laufbahn hindurch die Treue hielt und wo er in seinen bescheidenen Institutsräumen jene grundlegenden mikrochemischen Forschungsarbeiten leistete, die zur weitesten Anerkennung und heutigen Unentbehrlichkeit dieses Wissenszweiges ausschlaggebend beigetragen haben. Schon 1889 wurde EMICH zum a. o. Professor und fünf Jahre später zum o. ö. Professor für Chemie und analytische Chemie an der Grazer Hochschule bestellt.

Die ersten, noch von seinem Lehrer MALY beeinflußten Arbeiten über Gallensäure, Biguanide und Guanidin bewegen sich auf organisch-chemischem Gebiete. Sehr bald aber wendet sich EMICH der anorganischen Richtung zu, indem er das Stickoxyd, die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosibler Gasgemenge, die Dichte von Gasen bei Temperaturen bis 2000 Grad und die Zerstäubung von Iridium in Wasserdampf und Kohlendyoxyd experimentell studierte, woraus eine Fülle neuer und wertvoller Erkenntnisse stammt. Auch das Verhalten von Salzschmelzen wird näher untersucht. Die Erforschung der Oxydationserscheinungen an Zinnschmelzen führte zur Entdeckung eines empfindlichen Nachweises von Eisen in diesem Metalle.

Um die Mitte der Neunziger Jahre setzt EMICH's eigentliche und erfolgreiche Lebensarbeit ein, bestehend in einer tiefgründigen und schöpferischen

Durchackerung der damals noch vielfach brachen oder nur spärlich grünenden Gebiete einer nur wenig beachteten Mikrochemie. Es ist an dieser Stelle leider nicht möglich, auf die vielen interessanten Einzelheiten aus der Fülle von EMICH's Untersuchungen näher einzugehen. Ich muß es bei dem Versuch eines skizzenhaften Umrisses seiner vielseitigen Arbeitsrichtungen bewenden lassen, aus dem die überragende Leistung dieses Meisters mikrochemischer Forschung hervorgeht. Von der weitgehenden Verfeinerung der Methoden zur Erfassung kleinster organischer und anorganischer Stoffmengen ausgehend, führt EMICH's Forschungsarbeit in die Gebiete der quantitativen chemischen Analyse, die unter Verwendung von neuen Kapillarreaktionsgefäßen unter Zuhilfenahme der Zentrifuge die Durchführung von Trennungen und Analysengängen bei Benützung kleinster Substanzmengen erstmalig ermöglichten.

So gelang es EMICH auch als Ersten, selbst in Fällen von Trennungen und Analysen, die ohne Filtration und ohne mehrfache andere Operationen nicht durchführbar sind, quantitative Bestimmungen bei Verwendung von nur wenigen Milligrammen Ausgangsmaterial zu erhalten. Die dafür notwendige Methodik der Erfassung kleinster Niederschlagsmengen, der quantitativen Mikrofiltrationsverfahren und des Arbeitens mit dem Filterstäbchen erfunden und durchgearbeitet zu haben, ist sein unumstrittenes Verdienst.

Die gravimetrische Erfassung kleinster Substanzmengen verlangte eine entsprechende Verfeinerung der Wägegeräte, was EMICH veranlaßte, führend und wertvoll an der Ausgestaltung der Mikrowaage mitzuwirken und Waagentypen zu ersinnen, die es möglich machen, noch hunderttausendstel eines Grammes sicher zu wägen.

In den letzten Jahren beschäftigten sich EMICH und seine Schüler mit den Schlieren, die zur Sichtbarmachung von physikalischen Vorgängen zwar schon seit TOEPLER Verwendung fanden, aber zum ersten Male in EMICH's Institute für den Einblick in mikrochemisches Geschehen erfolgreich angewendet wurde. Besonders in Verbindung mit anderen mikrochemischen Verfahren stellen sie heute eine fast unentbehrliche Methode des mikrochemischen Rüstzeuges vor.

Die Entdeckung und der systematische Ausbau der heute allseits anerkannten Methodik des Nachweises, der quantitativen Erfassung und Trennung kleinster Substanzmengen ist eine wissenschaftliche Tat ersten Ranges, die wir vor allem FRIEDRICH EMICH danken. Die letzten Dezennien wissenschaftlicher Forschung auf allen Gebieten der reinen und angewandten Chemie und in Sonderheit der Biochemie, wohl des jüngsten Zweiges der chemischen Wissenschaft, haben klar dargetan, wie groß der Einfluß selbst minimaler Stoffmengen auf das Geschehen bei Reaktionen und kleinster Beimengungen auf die Eigen-

schaften von Stoffen überhaupt ist. Es sei nur an die Veredlung von Stählen, an die Aufklärung von Korrosionswirkungen und an die Wirkung von klassischen und biochemischen Katalysatoren und Fermenten und ihnen nahestehenden Körpern als einige Beispiele erinnert.

Die Ergebnisse aus EMICH's Forschertätigkeit sind in zahlreichen Einzeldarstellungen niedergelegt. Gesammelt verarbeitet finden wir sie in seinen beiden Büchern „Lehrbuch der Mikrochemie" und „Mikrochemisches Praktikum" und in seinen Sammelbeiträgen in ABDERHALDEN's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden.

In Würdigung der Verdienste verlieh ihm die Universität Graz den Dr. phil. h. c. und die Technische Hochschule zu Aachen den Dr. ing. e. h. Die Akademie der Wissenschaften in Wien ehrte EMICH durch Verleihung des Liebenpreises und durch Ernennung zum wirklichen Mitgliede. Der Verein Deutscher Chemiker zeichnete EMICH's Forschertätigkeit durch Verleihung der LIEBIG-Denkmünze aus. EMICH ist auch Mitglied der kaiserlichen leopoldinischen Akademie der Naturforscher zu Halle.

Hofrat EMICH war wiederholt Dekan der chemischen Fakultät unserer Hochschule. Das Vertrauen seiner Kollegen hat ihn viermal zur Führung der Hochschule als Rektor magnificus berufen. Im Oktober 1931 trat EMICH nach Erreichung der Altersgrenze und Absolvierung des Ehrenjahres in den Ruhestand. Damit war aber keinesfalls ein Abschied von seiner wissenschaftlichen Tätigkeit verbunden, denn die Arbeiten der folgenden Jahre brachten noch eine reiche Ernte an wertvollen wissenschaftlichen Ergebnissen.

Die Fakultät für Technische Chemie hat einhellig beschlossen, dem Professorenkollegium den Antrag zu unterbreiten,

Herrn Professor des Ruhestandes Hofrat Dr. phil. h. c., Dr. ing. e. h. FRIEDRICH EMICH, dem schöpferischen österreichischen Forscher, der selbst und durch seine Schule die Mikrochemie und ihre Arbeitsmethodik neu belebt und entscheidend beeinflußt, die Grenzen der Naturerkenntnis dadurch wesentlich erweitert und der Chemie überaus fruchtbare Arbeitsgebiete erschlossen hat, ehrenhalber den Titel und die Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

zu verleihen.

Diesen Antrag hat das Professorenkollegium einstimmig angenommen.

Geh. Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden vollendete am 9. März 1937 sein 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. W. Biltz, Ordinarius für anorganische Chemie und Vorstand des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, feierte am 8. März seinen 60. Geburtstag.

Priv.-Doz. Dr. Georg Gorbach, Assistenten am Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz, wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Dr. O. Werner, Privatdozenten für Botanik an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Dr. H. Bechhold, a.-o. Prof., Direktor des Instituts für Kolloidforschung, Frankfurt a. M., Herausgeber der „Umschau", ist am 17. Februar im Alter von 70 Jahren gestorben.

ACHEMA VIII. Studienreisen: Die Gesamtdurchführung sämtlicher Gemeinschaftsreisen aus den europäischen und überseeischen Ländern nach Frankfurt a. M. zur ACHEMA VIII, sowie das Programm für den Aufenthalt und die Unterbringung in Frankfurt a. M. und schließlich die Durchführung der anschließenden Studienreise durch Deutschland sind von der DECHEMA, der Veranstalterin der ACHEMA VIII, dem Norddeutschen Lloyd als ihrem offiziellen Reisebüro übertragen worden.

Die beiden erwähnten Programme umfassen:

1. Programm für Frankfurt a. M. vom 1.—6. 7. 1937 anläßlich ACHEMA VIII in Frankfurt a. M. Preis ab RM. 53.20
2. Deutschland-Studienfahrt vom 6.—25. 7. 1937 anläßlich ACHEMA VIII Frankfurt a. M. (Frankfurt a. M.—Eisenach—Magdeburg—Berlin—Dresden—München—Stuttgart—Heidelberg—Darmstadt—Wiesbaden—Köln—Essen). Preis ab RM. 445.40

Aus allen Ländern der Erde werden Gemeinschaftsreisen der Besucher zur ACHEMA VIII gemeinschaftlich von dem Vertreter des Norddeutschen Lloyd in Zusammenarbeit mit den zuständigen ehrenamtlichen Vertretern für die ACHEMA VIII, den wissenschaftlich-technischen Vereinen oder der Organisation der chemischen Industrie des betr. Landes organisiert. Prospekte in fast allen Weltsprachen.

Für Studenten des chemischen Ingenieurwesens besteht Gelegenheit, sich an den ACHEMA VIII-Studienkursen in Frankfurt a. M. zu beteiligen, die vom 3.—6. Juli stattfinden. Für besonders billige Unterkunft und Verpflegung ist dabei Sorge getragen. Weitere Auskünfte hierüber erteilt die DECHEMA, Berlin W 35, Potsdamerstr. 103 a. Im Anschluß daran besteht für Studierende ferner die Möglichkeit einer verbilligten Studienreise durch Deutschland mit Berücksichtigung bedeutender Werke der chemischen Industrie. Darüber unterrichten die Geschäftsstellen des Norddeutschen Lloyd.

VERZEICHNIS

der in der MIKROCHEMIE für die häufiger zitierten Zeitschriften benutzten Abkürzungen.

Abkürzung:	für:
Amer. Chem. Journ.	American Chemical Journal
Amer. Journ. Pharmac.	American Journal of Pharmacy
Amer. Journ. Physiol.	American Journal of Physiology
Amer. Journ. Science	American Journal of Science (Silliman)
Analyst	The Analyst
(Wied., Gilb., Pogg.) Ann. Phys. (Chem.)	Ann. d. Phys. (u. Chemie) (Gilbert, Poggendorff, Wiedemann)
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique
Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges.	Archiv der Pharmazie / Berichte der Deutsch. Pharmazeutisch. Gesellschaft
Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie der Menschen und der Tiere (Pflüger)
Arch. exp. Pathol. Pharmakol.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Arch. Sciences phys. nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles, Genève
Ark. Kemi, Mineral., Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti R. Accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Roma)
Beibl. Ann. Physik	Beiblätter zu d. Annalen d. Physik
Beitr. chem. Physiol. Pathol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Biochemical J.	Biochemical Journal
Biochem. Ztschr.	Biochemische Zeitschrift
Br. Chem. Abstr.	British Chemical Abstracts
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale de Belgique
Bull. Soc. chim. France	Bulletin de la Société chimique de France
C.	Chemisches Zentralblatt
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. News	The Chemical News
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung
Chem. Industrie	Die Chemische Industrie
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
C. R. Acad. Sciences	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences
Dingl. polytechn. Journ.	Dinglers polytechnisches Journal
Dtsch. Reichs-Pat.	Patentschrift d. Deutschen Reiches
Elektrochem. Ztsch.	Elektrochemische Zeitschrift
Frdl. Teerfarb.-Fabrikat.	Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation (Friedländer)
Gazz. chim. Ital.	Gazzetta chimica Italiana
Helv. chim. Acta	Helvetica chimica Acta
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
Ind. Eng. Chem. An. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition

Abkürzung:	für:
Jber. Chem.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie
Jb. Radioakt. Elektron.	Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik
Jb. Mineral.	Jahrbuch der Mineralogie
J. Chem. Educ.	Journal for Chemical Education
J. Chim. Phys.	Journal de Chimie, Physique etc.
J. Phys. Rad.	Journal de Physique et le Radium
J. Russ. phys.-chem. Ges.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society (London)
Kolloidchem. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Kolloid-Ztschr.	Kolloid-Zeitschrift
Landwirtsch. Jahrbch.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landwirtsch. Versstat.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
Liebigs Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie
Mikrochemie	Mikrochemie
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Pharmac. Journ.	The Pharmaceutical Journal and Transactions (London)
Pharmac. Weekbl.	Pharmaceutisch Weekblad
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Chem. Soc. London	Proceedings of the Chemical Society (London)
Rec. Trav. chim. Pays-Bas	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas
Rev. gén. Chim.	Revue général de Chimie pure et appliquée
Rev. internat. Falsificat.	Revue internationale des Falsifications
Verh. Dtsch. Naturforsch. Ärzte	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Z. analyt. Chem.	(Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. allg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. Chem.	Zeitschrift für Chemie (Kekulé)
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physikal. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	(Hoppe-Seylers) Zeitschrift für physiologische Chemie
Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
Z. wiss. Photogr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Ztrbl. Bakteriol.	Zentralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde